

Analytik von und mit ionischen Flüssigkeiten

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Universität Rostock.

Rostock, 2012

vorgelegt von:

Sandra Klemmt
aus Niedernhausen
geboren am 06.12.1976 in Bad Belzig

Die vorliegende Arbeit wurde von mir am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Rostock unter der Betreuung von Prof. Dr. Udo Kragl angefertigt.

1. Gutachter

Prof. Dr. Udo Kragl
Universität Rostock
Institut für Chemie
Albert-Einstein-Str. 3a
18059 Rostock
Deutschland

2. Gutachter

Prof. Dr. Frank Endres
TU Clausthal
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik
Arnold-Sommerfeld-Str. 6
38678 Clausthal-Zellerfeld
Deutschland

Datum der Einreichung: 02.02.2012

Wissenschaftliches Kolloquium: 17.04.2012

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Kragl, der mich in die Arbeitsgruppe aufgenommen hat, mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit anzufertigen, und sehr viel Geduld bewiesen hat.

Vielen Dank auch an die gesamte Arbeitsgruppe Technische Chemie für die viele Unterstützung. Es waren sehr schöne Jahre, in denen ich mich sehr wohl gefühlt habe. Besonders erwähnen möchte ich hier Frau Freitag, die die Labore oft vor dem Untergang ins Chaos rettete, und Herrn Dr. Ruth, der dieser Arbeit mehrfach durch teils einfache Stichworte eine neue Wendung gab.

Für viele hilfreiche Gespräche über die zum Teil etwas „zickigen“ ionischen Flüssigkeiten und die Zusammenarbeit möchte ich mich bei Prof. Ludwig und Dr. Thorsten Köddermann bedanken.

Der gesamte cyclovoltammetrische Teil wäre ohne die Hilfe von Dr. Heiko Duwensee sowie Dr. Flechsig und seiner Arbeitsgruppe nie entstanden. Vielen Dank für die viele Unterstützung und vorübergehende Aufnahme in Eure Räumlichkeiten!

Bedanken möchte ich mich auch bei Anja König, Paulina Salim, Thomas Fahrenwaldt und Bea Zechow für die Anfertigung vieler Messungen.

Ein großes Dankeschön auch an Dr. Sven Gebhardt, der sehr geduldig zwischen mir und der GC/MS vermittelte.

Vielen lieben Dank an Daniela Hameister - nicht nur für das Lesen dieser Arbeit, sondern auch für viele schöne Gespräche und die Hilfe in den letzten Jahren. Bedanken möchte ich mich auch bei Katja Neubauer dafür, dass sie sich durch meine Arbeit gequält hat. Aber auch bei dem Rest der „MiM-Gruppe“ möchte ich mich bedanken. Es war eine sehr schöne Arbeits- aber auch freie Zeit mit Euch in Rostock.

Einen riesengroßen Dank möchte ich an Katrin und Katja dafür richten, dass sie an diese Arbeit und mich geglaubt, mich immer wieder angeschubst und sehr, sehr viel Zeit dem Korrekturlesen gewidmet haben.

Und irgendwie kommen die wichtigsten immer zum Schluss. Meinem Mann Tilo möchte ich danken für seine scheinbar endlose Geduld, Unterstützung und Aufbauarbeit in den vielen Jahren. Meinen Töchtern Hannah, Manja und Frederike möchte ich dafür danken, dass sie viele Dinge immer wieder ins richtige Licht gerückt haben.

Zusammenfassung: Analytik von und mit ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Anwendbarkeit massenspektrometrischer Methoden und der Cyclovoltammetrie für die Charakterisierung imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten untersucht. Mittels massenspektrometrischer Messungen konnte eine Abhängigkeit der Clusterbildung verdünnter ionischer Flüssigkeiten von der Konzentration, dem Lösungsmittel und der gewählten ionischen Flüssigkeit festgestellt werden. Die Clustergrößenentwicklung konnte sowohl mit den Kamlet-Taft-Parametern der ionischen Flüssigkeiten als auch mit denen der Lösungsmittel korreliert werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der Grenzfläche eines Zweiphasensystems lieferten Aussagen zur Polarität ionischer Flüssigkeiten und bestätigten die massenspektrometrischen Untersuchungen hinsichtlich der Clusterbildung in verdünnter Lösung. Mittels dieser Methode konnten Selbstdiffusionskoeffizienten für die ionischen Flüssigkeiten bestimmt werden. Ebenfalls aus massenspektrometrischen Untersuchungen konnten Aussagen über das Vorliegen ionischer Flüssigkeiten in der Gasphase getroffen und Verdampfungsenthalpien für diese bestimmt werden.

Abstract: Analytics of and with ionic liquids

Within this dissertation the applicability of mass spectrometric and cyclovoltammetric methods on the characterization of imidazoliumbased ionic liquids was investigated. Using mass spectrometry a dependency of the degree of cluster formation within diluted ionic liquids on the concentration, the solvent and the ionic liquid used was observed. Size of cluster could be correlated with Kamlet-Taft-parameters of the ionic liquid and the solvent. Cyclovoltammetric investigations at the interface of a liquid-liquid two phase system gave information on the polarity of ionic liquids and confirmed mass spectrometric results concerning cluster formation in diluted solutions. Using this method self diffusion coefficients could be determined. As well utilizing a mass spectrometric method the gas phase of pure ionic liquids could be investigated. Heats of vaporization were determined.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ionische Flüssigkeiten	1
1.2	Zielsetzung	7
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Theoretische Grundlagen zur Flüssigphasenuntersuchung	9
2.1.1	Massenspektrometrische Messungen	9
2.1.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der ITIES	11
2.2	Theoretische Grundlagen zur Gasphasenuntersuchung	18
2.2.1	Massenspektrometrische Messungen	18
2.2.2	Berechnung der Verdampfungsenthalpie	19
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Massenspektrometrie in der flüssigen Phase	23
3.1.1	Spektreninterpretation	24
3.1.2	Abhängigkeit der Clusterbildung von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit	30
3.1.3	Abhängigkeit der Clusterbildung vom Lösungsmittel	33
3.1.4	„Magic number“-Cluster	38
3.1.5	Abhängigkeit der Clusterbildung von der ionischen Flüssigkeit	40
3.1.6	Elektrische Leitfähigkeit	43
3.1.7	Zusammenfassung	46
3.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der ITIES	47
3.2.1	Reversibilität des Ionentransfers	51
3.2.2	Bestimmung von Halbwellenpotentialen	55
3.2.3	Berechnung der formalen Standardtransferpotentiale und der formalen GIBBS-Transferenergien	55
3.2.4	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	57
3.2.5	Zusammenfassung	58
3.3	Analyse der Gasphase ionischer Flüssigkeiten	59
3.3.1	Betrachtungen zur Massespur des $[C_2MIM][Br]$	61
3.3.2	Betrachtungen zur Massespur des $[C_2MIM][SCN]$	65
3.3.3	Signalintensität in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie	70

3.3.4	Bestimmung der Verdampfungsenthalpie	71
3.3.5	Zusammenfassung	75
4	Zusammenfassung	77
5	Material und Methoden	81
5.1	Massenspektrometrische Untersuchung der flüssigen Phase von ioni- schen Flüssigkeiten	82
5.2	HPLC-Messungen	83
5.3	Leitfähigkeitsmessungen	83
5.4	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	83
5.5	Gasphasenuntersuchung	84
	Literaturverzeichnis	84
A	Anhang	95
A.1	Massenspektrometrie in der flüssigen Phase	95
A.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der ITIES	100
A.3	Analyse der Gasphase ionischer Flüssigkeiten	102

Abbildungsverzeichnis

1.1	IL-aufbauende Ionen	1
1.2	Jährliche Anzahl an Publikationen	7
1.3	Überblick über die Themengebiete	8
2.1	Komponenten eines Massenspektrometers I	9
2.2	Schema ESI	10
2.3	Prinzip des Ionentransfers an der ITIES	12
2.4	Beispielcyclovoltammogramm	15
2.5	Komponenten eines Massenspektrometers II	18
2.6	Equipment Probendirekteinlass	19
3.1	Löslichkeit Acetophenon	24
3.2	Clusterzuordnung im Spektrum	26
3.3	Spektren von Fragmentierungsexperimenten	27
3.4	Isotopenmuster des $[C_4MIM][BF_4]$	29
3.5	Zoom Scan einfacher Ionen	30
3.6	Zoom Scan eines Cluster	31
3.7	Konzentrationsabhängige Clusterverteilung	32
3.8	Lösungsmittelabhängige Clusterverteilung - Kationen	34
3.9	Prozentuale lösungsmittelabhängige Clusterverteilung	35
3.10	Lösungsmittelabhängige Clusterverteilung - Anionen	36
3.11	Skalierungsfaktor zur Bestimmung der „magic number“	39
3.12	Verbindungsabhängige Clusterverteilung in Methanol	40
3.13	Verbindungsabhängige Clusterverteilung in 2-Propanol	42
3.14	Kationenabhängige Clusterverteilung	43
3.15	Konzentrationsabhängige Leitfähigkeit des $[C_4MIM][BF_4]$	44
3.16	Abhängigkeit der Leitfähigkeit	45
3.17	Beispielcyclovoltammogramme	48
3.18	Konzentrationsabhängigkeit der Peakströme	50
3.19	Abhängigkeit des Transferpotentials von der Scangeschwindigkeit I	52
3.20	Abhängigkeit des Transferpotentials von der Scangeschwindigkeit II	53
3.21	Randles-Sevčik-Diagramm	54
3.22	Konzentrationsabhängigkeit des Halbwellenpotentials	56

3.23	Gasphasenchromatogramm Überblick	60
3.24	Chromatogramm und Spektrum des $[C_2MIM][Br]$	62
3.25	Intensitäts-Temperatur-Diagramm I	64
3.26	Intensitäts-Temperatur-Diagramm II	65
3.27	Gasphasenchromatogramme und Spektrum des $[C_2MIM][SCN]$. . .	66
3.28	Auswertung der Isotopenschemata des $[C_2MIM][SCN]$	68
3.29	Weitere Isotopenschemata	69
3.30	Ergebnisse DSC	70
3.31	Zusammenhang zwischen Signalintensität und Ionisierungsenergie . .	71
3.32	Diagramme zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie	72
3.33	Berechnung der Verdampfungsenthalpie	74
5.1	Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsmesszelle.	84
5.2	Schema cyclovoltammetrische Messzelle	85
A.1	Beispielspektren $[C_2MIM][NTf_2]$	95
A.2	Beispielspektren $[C_4MIM][BF_4]$	96
A.3	Beispielspektren $[C_4MIM][SCN]$	97
A.4	Beispielspektren $[C_2MIM][EtSO_4]$	98
A.5	Beispielspektren $[C_4MIM][NTf_2]$	99
A.6	Konzentrationsabhängige Leitfähigkeiten des $[C_4MIM][NTf_2]$ und $[C_4MIM][SCN]$	99
A.7	Weitere Beispielcyclovoltammogramme	100
A.8	Bestimmung der Verdampfungsenthalpie des $[C_2MIM][Br]$	102
A.9	Bestimmung der Verdampfungsenthalpie des $[C_1MIM][SCN]$	102
A.10	Bestimmung der Verdampfungsenthalpie des $[C_2MIM][SCN]$	103

Tabellenverzeichnis

1.1	Ausgewählte Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten	2
1.2	Anwendungen ionischer Flüssigkeiten in der Analytik	3
1.3	Beispiele für Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten	4
2.1	Vorteile direkter Einlasssysteme	20
3.1	Retentionszeiten HPLC	25
3.2	Isotopenhäufigkeit verschiedener Elemente	28
3.3	Polaritätsparameter	35
3.4	β -Werte ionischer Flüssigkeiten	42
3.5	Vergleich von Halbwellenpotentialen	49
3.6	Geradengleichungen diffusionskontrollierter Systeme.	55
3.7	Formale Standardtransferpotentiale	57
3.8	Selbstdiffusionskoeffizienten	58
3.9	Molmassenvergleich detektierter Signale	61
3.10	Verdampfungsenthalpien	73
5.1	Geräteliste	81
5.2	Chemikalienliste	82
5.3	DIP-Temperaturprogramme	85
A.1	Beispielwerte Halbwellenpotential	101

Abkürzungsverzeichnis

[<i>BF</i> ₄]	Tetrafluoroborat
[<i>Br</i>]	Bromid
[<i>Bu</i> ₃ <i>MeN</i>]	...	Tributylmethyllumonium-
[<i>C</i> ₁ <i>MIM</i>]	1,3-Dimethylimidazolium-
[<i>C</i> ₂ <i>MIM</i>]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-
[<i>C</i> ₄ <i>MIM</i>]	1-Butyl-3-methylimidazolium-
[<i>Cl</i>]	Chlorid
[<i>EtSO</i> ₄]	Ethylsulfat
[<i>Me</i> ₄ <i>N</i>][<i>Cl</i>]	..	Tetramethylammonium-chlorid
[<i>NTf</i> ₂]	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[<i>SCN</i>]	Thiocyanat
$\Delta_{vap}H$	Verdampfungsenthalpie
A	Anion
C	Kation
CE	Gegenelektrode
DCE	1,2-Dichlorethan
DEP	Direct Exposure Probe
DIP	Direct Insertion Probe
DSC	differential scanning calorimetry
ESI	Electrospray-Ionisation
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IL	ionische Flüssigkeiten
ITIES	Interface between two immiscible electrolyte solutions
LC/MS	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
LiCl	Lithiumchlorid
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie
RE	Referenzelektrode
TATB	Tetraphenylarsonium-tetraphenylborat
THA	Tetraheptyllumonium-
TIC	total ion current
TPAs	Tetraphenylarsoniumkation
TPB	Tetraphenylboratanion

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die sogenannten „ionischen Flüssigkeiten“ (ionic liquid, IL); eine Verbindungsklasse, die in den letzten Jahren immer stärker in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses getreten ist. Diese neoterischen Lösungsmittel sind vollständig aus Ionen aufgebaut.[1] Laut dieser Beschreibung könnte allerdings auch geschmolzenes Natriumchlorid zu dieser Stoffklasse gezählt werden. Allgemein werden heute aber nur Verbindungen, die vollständig aus Ionen aufgebaut *und* bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind, als ionische Flüssigkeiten verstanden. Eine Sonderstellung nehmen die RT-ILs (room temperature-ionic liquids) ein. Diese sind bei Raumtemperatur flüssig. Der Begriff der „ionischen Flüssigkeit“, bei welcher es sich um eine reine Verbindung handelt, ist nicht zu verwechseln mit dem Begriff der „ionischen Lösung“ - also zum Beispiel einer Lösung von Natriumchlorid in Wasser.[2]

Ionische Flüssigkeiten weisen bislang einmalige Eigenschaften auf. Sie vereinen in sich Eigenschaften von molekularen Lösungsmitteln und einfachen anorganischen Salzen. Die intermolekulare Struktur wird bestimmt durch Größe und Form des Kations sowie des Anions.[3] Die Kationen sind, im Gegensatz zu herkömmlichen

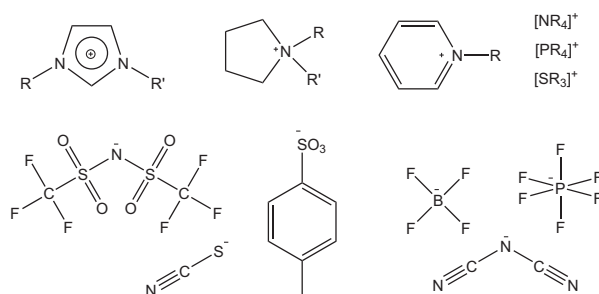


Abbildung 1.1: Häufig verwendete Kationen und Anionen zum Aufbau ionischer Flüssigkeiten.

Ausgewählte Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten:

- Großer flüssiger Bereich über 300 K (-96°C bis 200°C)
 - Sehr gute Lösungseigenschaften für organische und anorganische Verbindungen sowie für Polymere
 - Thermisch stabil bis 200°C
 - Sehr niedriger Dampfdruck
 - Schwer entflammbar
 - Anwendbar als Katalysator und Lösungsmittel gleichzeitig
 - Ermöglichen hochselektive Reaktionen
 - Großes elektrochemisches Fenster
-

Tabelle 1.1: Ausgewählte Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten.[2]

Salzen, organisch. Die Anionen können anorganisch oder organisch sein. Die Anzahl möglicher Kombinationen aus Kationen und Anionen ist sehr groß. Entsprechend der Wahl der aufbauenden Ionen lassen sich die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit variieren. Es wird deshalb auch von sogenannten „designer solvents“ gesprochen. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 1.1 aufgelistet. Die aufgeführten Eigenschaften müssen nicht alle bei einer gewählten ionischen Flüssigkeit gefunden werden. Zu jeder Eigenschaft können aber verschiedene ionische Flüssigkeiten gefunden werden.[2] Abbildung 1.1 zeigt die wichtigsten Kationen- und Anionenklassen. Darüber hinaus gibt es auch „taskspezifische“ ionische Flüssigkeiten. Dies sind ionische Flüssigkeiten, die speziell für eine Aufgabe synthetisiert werden. So kann das Kation gezielt durch die Wahl des Substituenten manipuliert werden. Wird beispielsweise ein Alkylrest eines Imidazoliumions durch ein Harnstoffderivat ersetzt, so besitzt die resultierende ionische Flüssigkeit Ligandeneigenschaften.[4]

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumkation verwendet. Als Anionen wurden Halogenide, das Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid- (NTf_2), das Thiocyanat- beziehungsweise das Tetrafluoroboration gewählt. Das Kation der ionischen Flüssigkeit wird mit der allgemein üblichen Formel $[C_nMIM]^+$ abgekürzt. Die ersten zwei Buchstaben beschreiben die Art der Alkylreste am Imidazoliumring (siehe Abbildung 1.1). Ein Rest ist immer eine Methylgruppe und wird mit M symbolisiert. Der zweite Rest ist entweder eine Methyl- (C_1), eine Ethyl- (C_2) oder eine Butylgruppe (C_4). Das „IM“ in der Formel steht für Imidazolium.

Der Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten ist bei Raumtemperatur extrem gering. Bis zur Publikation von Earle *et al.*[7] galt die Ansicht, dass ionische Flüssigkeiten nicht unzersetzt verdampfbar wären. Dieser geringe Dampfdruck bei Umgebungs-

Analytische Anwendungen ionischer Flüssigkeiten:

Extraktion:

- Flüssig-flüssig-Extraktion: Extraktion von Metallionen aus wässriger Lösung; ionische Flüssigkeit als Extraktionsmittel für große Biomoleküle (Proteine, DNA)
- Flüssigphasenmikroextraktion: Nachweis von Schadstoffen wie Chlorphenolen und PAKs in wässrigen Umweltproben

Gaschromatographie:

- Ionische Flüssigkeit als stationäre Phase in GC-Säulen mit hoher thermischer Stabilität
- Lösungsmittel in der Headspace-GC

Flüssigkeitschromatographie:

- Zusatz in der mobilen Phase bei der Dünnschichtchromatographie und HPLC zur Abschirmung der aziden Silikaoberfläche
- IL-funktionalisierte stationäre Phasen in der Anionenaustauschchromatographie

Kapillarelektrophorese:

- Dynamisches und stationäres Coating mittels ionischer Flüssigkeit
- Enantiomerentrennung durch Zugabe chiraler ionischer Flüssigkeiten

Massenspektrometrie:

- Matrix für MALDI-MS
- Schmelzen mit Dikationen zum Nachweis kleiner Anionen mittels ESI-MS

Elektrochemie:

- Material zur Elektrodenbeschichtung
- Charakterisierung von IL-Wasser-Grenzflächen, zum Beispiel für die Extraktion
- Elektrobenetzung

Sensorik:

- Elektrolyt in elektrochemischen Gassensoren
- Matrix in optischen Sensoren

Spektroskopie:

- Bestimmung von Bindungskonstanten und Enantiomerenüberschüssen mittels Nahinfrarotspektroskopie
- Analyse saurer Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten mittels NMR

Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten:

Organische Synthesen:

- Friedel-Krafts-Reaktionen, Elektrophile Nitrierung und Halogenierung
- Nukleophile Substitutionen
- Diels-Alder-Reaktionen, En-Reaktionen
- Additions-, Oxidations- und Kondensationsreaktionen

Übergangsmetallkatalyse:

- Hydroformylierung, Heck-Reaktion
- Oligomerisierungen, Olefin-Metathese

Anorganische Synthesen:

- Elektrolytische Abscheidungen
- Synthese chemischer Nanostrukturen

Polymersynthesen:

- Übergangsmetallkatalysierte Polymerisationen
- Elektrochemische und enzymatische Polymerisationen

Biokatalyse:

- Lipasekatalysierte kinetische Racematspaltungen
- Hydrolysen und Umesterungsreaktionen

Tabelle 1.3: Beispiele für Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten.[6]

druck und Raumtemperatur war Grund für die Zuordnung der ionischen Flüssigkeiten zu den „green solvents“. Auch bei Verwendung sehr großer Mengen während einer Reaktion entweicht kaum Substanz über den Gasraum in die Umgebung. Dies verringert umwelttechnische Probleme und erhöht die Sicherheit in der Reaktionsführung im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln. Allerdings nimmt die Notwendigkeit der kritischen Diskussion über Aspekte wie Toxizität und Umweltbelastung mit steigender Anwendung ionischer Flüssigkeiten immer stärker zu.[8] Aufgrund der hohen Stabilität vieler ionischer Flüssigkeiten in Wasser kann unter anderem die Gefahr des Umwelteintrages über Industrieabwässer bestehen. Hinzu kommt eine zum Teil geringe Bioabbaubarkeit. Einen Überblick über die Anwendungen ionischer Flüssigkeiten in Synthese und Analytik geben die Tabellen 1.2

beziehungsweise 1.3.

Ionische Flüssigkeiten sind seit einiger Zeit auch in der industriellen Anwendung etabliert. Unter dem Begriff „low melting salts“ finden sich Beispiele schon seit den 1980er Jahren. Der wohl bekannteste industrielle Prozess ist der 2002 von der BASF eingeführte *BASILTM*-Prozess.[9] 1-Methylimidazol dient hier als Säurefänger. Dabei entsteht das unter Prozessbedingungen flüssige 1-Methyl-imidazolium-chlorid. In der Extraktivdestillation werden ionische Flüssigkeiten als Schleppmittel besonders bei Wasser enthaltenden Azeotropen verwendet.[10] Als Lösungsmittel fungieren sie großtechnisch in Chlorierungsprozessen[11] und beim Institut Français du Pétrol in einer Pilotanlage zur Dimerisierung von Olefinen.[12] Bei der Oligomerisierung von Olefinen zur Herstellung von Schmierstoffen nutzt Chevron Phillips die katalytische Wirkung ionischer Flüssigkeiten erfolgreich.[6] Evonik Industries setzt eine ionische Flüssigkeit als Trägerphase für den Platinkatalysator in Hydrosilylierungsreaktionen ein.[13] Auf diese Weise konnte der Katalysatorverlust bei Abtrennung des Produktes unter Beibehaltung der Katalysatoraktivität verringert werden. In der Elektrochemie finden die ionischen Flüssigkeiten Anwendung als Elektrolyte beim Verchromen[14] und Elektropolieren.[15] Iolitec und die Wandres Micro-Cleaning GmbH nutzen sie als antistatischen Zusatz bei der Staubentfernung von empfindlichen Oberflächen.[6] Evonik Industries verwendet ionische Flüssigkeiten weiterhin zur Stabilisierung von Farbpigmenten in Pigmentpasten.[16] Probleme beim Transport giftiger Gase wie Phosphin löste die Firma Air Products. Mit ionischen Flüssigkeiten als Träger können größere Mengen als bisher jetzt sicher versandt werden.[6, 17]

Begründet mit ihrem komplett ionischen Aufbau galten die ionischen Flüssigkeiten, wie bereits erwähnt, sehr lange als nicht verdampfbar und damit nicht destillierbar. Den Gegenbeweis traten als erstes Earle *et al.* an. Sie zeigten, dass ionische Flüssigkeiten in einem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 300 °C unzersetzt destillierbar sind. Ein stark verminderter Druck (6 bis 8 mbar) ist hierbei entscheidend.[7] Die Autoren vermuteten einen Mehrfachionen-Cluster-Transfer von der Flüssigphase in die Gasphase. Eine Verdampfung der ionischen Flüssigkeit in Form neutraler Moleküle (als Carben und freie Säure), gebildet durch Protonentransfer vom Kation zum Anion, konnte ausgeschlossen werden. In einer Kugelrohrdestille untersuchten sie neben imidazolium- auch ammonium-, phosphonium- sowie choliniumbasierte ionische Flüssigkeiten. Viele ionische Flüssigkeiten mit Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-, Hexafluorophosphat- und Tosylatanionen konnten quasi unzersetzt destilliert werden. Triflat-, Halogen-, Sulfat- und Carboxylatschmelzen verdampften nur unter Zersetzung. Entscheidend für den Grad der Zersetzung ist die Nukleophilie des Anions. Die Destillationsraten sind druckabhängig und liegen im Bereich von wenigen mg/h. Gezeigt wurde auch, dass eine destillative Anreicherung einer ionischen Flüssigkeit aus einem binären Gemisch möglich ist.[7]

Die ionischen Flüssigkeiten sind seit einigen Jahren als Substanzklasse etabliert und allgemein bekannt. In den ersten Forschungsjahren wurden sie zum Teil als Lösung für alle auftretenden Probleme angesehen. Dieser Gedanke wurde revidiert.

Es gilt für ionische Flüssigkeiten wie für alle Lösungsmittel und Verbindungen, für ein gegebenes Problem die beste Lösung zu finden. Ziel muss es nur weiterhin sein, ionische Flüssigkeiten als mögliche Lösung ins Bewusstsein zu bringen.

1.2 Zielsetzung

Zu Beginn dieser Arbeit war das Forschungsgebiet der „ionischen Flüssigkeiten“ noch vergleichsweise jung und die Zahl der Veröffentlichungen übersichtlich. Abbildung 1.2 verdeutlicht die rasante Entwicklung in den letzten Jahren.

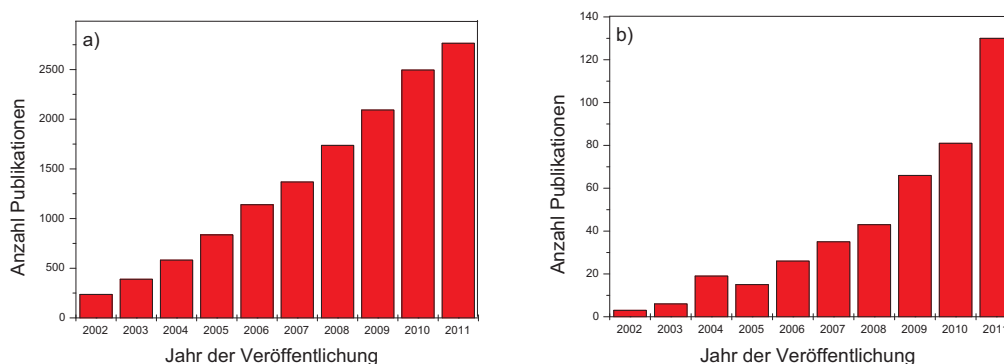


Abbildung 1.2: Jährliche Anzahl an Publikationen gefunden unter dem Stichwort a) „ionic liquid“ und b) „ionic liquid“ and „mass spectrometry“ im Web of Knowledge.

Das Potential hinsichtlich analytischer Fragestellungen war noch weitestgehend unbekannt. Dies beinhaltete sowohl die Nachweisbarkeit ionischer Flüssigkeiten als auch ihre Anwendbarkeit als Hilfsstoff in der Analytik. Die vorliegende Arbeit sollte sich möglichst offen mit diesem Gebiet beschäftigen. Schwerpunkte wurden im Bereich der Massenspektrometrie sowie der Elektrochemie gesetzt.

Erste chromatographische Analyseversuche von ionischen Flüssigkeiten brachten ungewöhnliche Ergebnisse. In diesem Zusammenhang trat die Frage nach möglicher Clusterbildung durch die ionischen Flüssigkeiten in Lösung in den Mittelpunkt. Der Nachweis der Clusterbildung sollte erbracht sowie deren Bildungsabhängigkeiten untersucht werden. Die Methode der Wahl war die ESI-MS (Electrospray-Ionisations-Massenspektrometrie). Unterstützend wurden Leitfähigkeitsmessungen sowie elektrochemische Untersuchungen durchgeführt.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zum Verhalten ionischer Flüssigkeiten gelöst in Zweiphasensystemen sollten Aussagen über Clustergrößenverteilungen liefern. Erwartet wurde eine Abhängigkeit der Standardtransferpotentiale von der Clustergröße. Zusätzlich sollten Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Diese werden unter anderem für molekulardynamische Simulationen benötigt.

Der zweite große Schwerpunkt dieser Arbeit beinhaltet Untersuchungen der Gasphase ionischer Flüssigkeiten. Hier sollten ebenfalls die Möglichkeiten massenspektrometrischer Methoden genauer betrachtet werden. Ausschlaggebend hierfür waren die ersten erfolgreichen Destillationsversuche von Earle *et al.* [7] Wie bereits erwähnt,

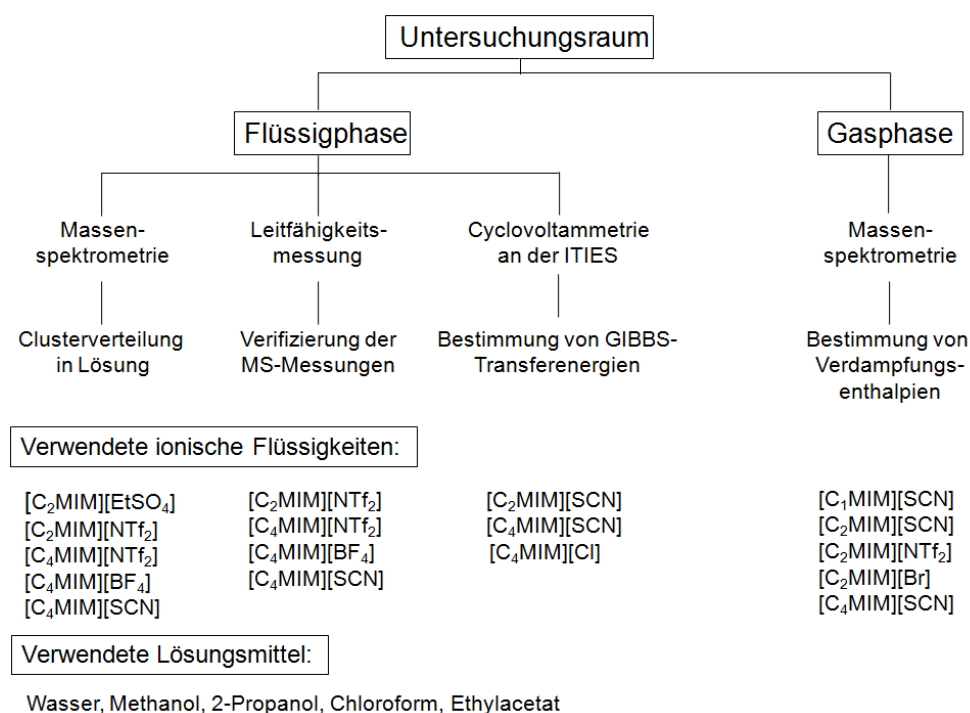


Abbildung 1.3: Überblick über die bearbeiteten Themengebiete.

galten die ionischen Flüssigkeiten bis dahin als nicht unzersetzt verdampfbar. Es war noch unbekannt, nach welchem Mechanismus der Übergang der ionischen Flüssigkeiten von der flüssigen in die Gasphase stattfand. Auch die Frage, ob die Cluster in der Gasphase stabil sind, war noch offen. Weiterhin sollte überprüft werden, ob die ionischen Flüssigkeiten tatsächlich unzersetzt in der Gasphase vorliegen. Einen Überblick über die angewandten analytischen Methoden und die Fragestellungen dieser Arbeit gibt die Abbildung 1.3.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Theoretische Grundlagen zur Flüssigphasenuntersuchung

2.1.1 Massenspektrometrische Messungen

Die wichtigste Analysemethode der vorliegenden Arbeit ist die Massenspektrometrie (MS). Bei massenspektrometrischen Untersuchungen werden Atome oder Moleküle einer Probe ionisiert, ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) folgend getrennt und schließlich detektiert.[18] Die Komponenten eines Massenspektrometers zeigt Abbildung 2.1.

Zur Molekülionisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit die Elektrospray-Ionisationstechnik (ESI) verwendet. ESI ist ein sehr schonendes Verfahren und wird deshalb auch häufig für die Analyse von Biomolekülen eingesetzt.[19] Während der Untersuchung kommt es kaum zur Fragmentierung des Analytmoleküls. Die Vorteile dieser sanften Methode sollen zur Untersuchung der Clusterbildung von ionischen Flüssigkeiten in Lösung genutzt werden. Einwirkungen auf den vorliegenden Cluster, wie zum Beispiel durch einen drastischen Ionisierungsprozess, sollten minimiert werden.

Das Elektrospray entsteht durch Versprühen der Analytlösung aus einer Kapillare in ein starkes elektrisches Feld unter Atmosphärendruck. Zwischen der Kapillarspitze und einer Gegenelektrode liegt eine Spannung zwischen 3 und 6 kV an. Durch das elektrische Feld kommt es zur Ladungsanreicherung an der Flüssigkeitsoberfläche am Kapillarende. Beim Versprühen entstehen so hoch geladene Tropfen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels verringert sich die Tropfengröße. Übersteigt

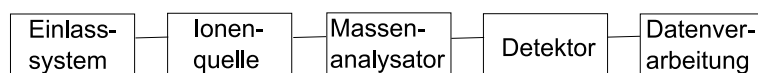


Abbildung 2.1: Komponenten eines Massenspektrometers.[19]

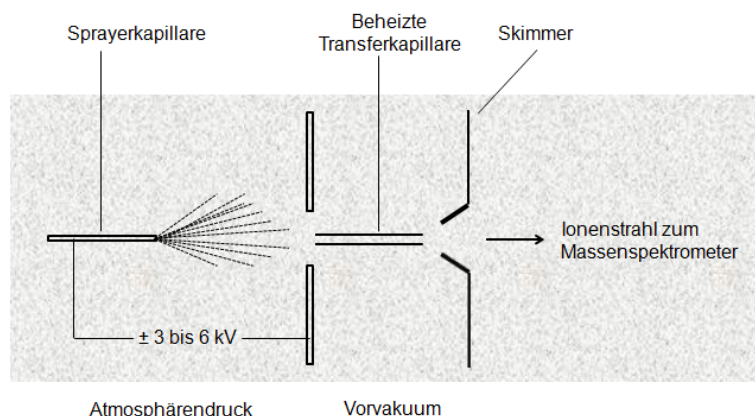


Abbildung 2.2: Vereinfachter schematischer Aufbau einer ESI-Quelle.[18]

die elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladungen die Oberflächenspannung (Raleigh Limit), entstehen aus dem „Muttertropfen“ viele kleinere „Mikrotropfen“. Dieser Teilungsprozess wird mehrmals durchlaufen. Die Entstehung des gasförmigen Ions erklären zwei verschiedene Theorien. Das *Ionenemissionsmodell* (Ion Evaporation Model, IEM) geht davon aus, dass die freien Ionen aus größeren geladenen Tröpfchen in die Gasphase emittiert werden. Nach dem *Modell des geladenen Rückstandes* (Charge Residue Model, CRM) entstehen aus extrem kleinen Tröpfchen, welche nur noch ein Analytmolekül enthalten, durch Lösungsmittelverdampfung freie Ionen. Die schematische Darstellung einer ESI-Quelle zeigt Abbildung 2.2.[18, 20]

Dyson *et al.* nutzten diese Technik, um in der ionischen Flüssigkeit gelöste Katalysatoren nachzuweisen.[21] Sie verwendeten die ionische Flüssigkeit sowohl unverdünnt als auch verdünnt. Reine ionische Flüssigkeiten untersuchten Jackson *et al.* mittels ESI-MS.[22] Beide Gruppen erwähnten Clusterpeaks für die ionischen Flüssigkeiten in den Spektren. Diese Clusterbildung soll in der vorliegenden Arbeit näher beleuchtet werden.

Kürzlich bestimmten Fernandes *et al.* relative Bindungsenergien für Cluster mit der allgemeinen Formel $[C_2A]^+$ und $[CA_2]^-$ (C - Kation, A - Anion) mittels ESI-MS.[23] Sie untersuchten auf diesem Weg deren Stabilität in Abhängigkeit vom zentralen Kationenring, den Ringsubstituenten und dem gewählten Anion.

2.1.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der ITIES

Das Löslichkeitsverhalten in den Phasen eines Zweiphasensystem ist für jede Verbindung charakteristisch. Durch Zugabe eines geeigneten Elektrolyten zu jeder Phase werden diese elektrisch leitend. Nach Anlegen einer Spannung erfolgt ein Ionen-transport über die Grenzfläche.[24] Das Übergangsverhalten eines Analyten an der sogenannten ITIES (interface between two immiscible electrolyte solutions) kann unter anderem cyclovoltammetrisch untersucht werden. Diese Technik soll ebenfalls auf die Verbindungsklasse der ionischen Flüssigkeiten angewandt werden.

In der Cyclovoltammetrie wird die Reversibilität von Prozessen untersucht. In der Regel handelt es sich um Elektrodenprozesse und nicht wie hier um Transportvorgänge. Durch das Anlegen einer sogenannten Dreiecks-Spannung wird die Spannung an der Arbeitselektrode zunächst in einer Richtung bis zu einem definierten Wert linear verändert und von dort unter gleichen Bedingungen wieder zum Ausgangspotential zurückgeführt. Der resultierende Stromfluss wird gemessen.[25, 26]

Elektrochemie an der ITIES ist ein relativ junges Forschungsgebiet. Es wurde in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts von Gavach in Frankreich und Koryta in Prag entwickelt.[27] Sie zeigten, dass die ITIES genau wie die Grenzfläche zwischen einer Metallelektrode und der entsprechenden Elektrolytlösung polarisierbar ist. Ebenfalls wurde nachgewiesen, dass neben der Cyclovoltammetrie auch Methoden wie Chronoamperometrie und Polarographie auf die Untersuchung von Ionen-transferprozessen über die Phasengrenzfläche angewandt werden können. Eine einfache Ionenübergangsreaktion beinhaltet nur den Übergang des untersuchten Ions von einer Phase α in eine Phase β durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen. Es finden keinerlei Reaktionen, zum Beispiel Redox-Reaktionen, statt. Der während des Anlegens der Potentialdifferenz beobachtete Stromfluss ist lediglich Folge des Ionentransfers über die Phasengrenzfläche. Voltammetrische Methoden, wie die Cyclovoltammetrie, angewandt an der ITIES stören das eingestellte thermodynamische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen, um den Phasenübertritt des betrachteten Ions zu ermöglichen. Die Methode ist spezifisch und erlaubt unter anderem die Bestimmung der GIBBS-Energie, die für den Phasentransfer des Ions nötig ist.[27] Das Messprinzip ist stark vereinfacht in Abbildung 2.3 dargestellt. Ein Schema der in dieser Arbeit genutzten Messzelle findet sich in Abbildung 5.2 auf Seite 85.

Gemessen wird mit Hilfe eines Vier-Elektrodensystems. Durch die beiden Referenzelektroden (RE) wird die Grenzfläche polarisiert. Der resultierende Fluss wird mit Hilfe der beiden Gegenelektroden (CE) ermittelt. Für die beschriebenen elektrochemischen Bestimmungen wird ein Vier-Elektroden-Potentiostat genutzt.[27] Dieser besteht aus einem herkömmlichen Drei-Elektroden-Potentiostaten und einem Zerostat. Die Referenz- und Gegenelektroden einer Phase sind entweder mit dem Zerostat oder dem Drei-Elektroden-Potentiostaten verbunden. Der Zerostat regelt das Potential einer Phase auf einen virtuellen Nullpunkt ein. Der Drei-Elektroden-Potentiostat kontrolliert das Potential der anderen Phase. Auf diesem Wege kann

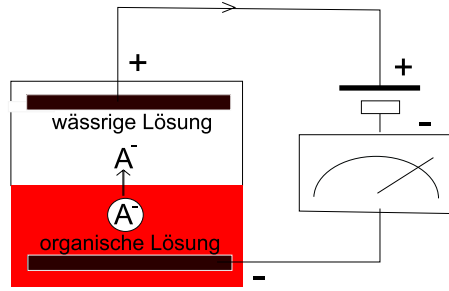


Abbildung 2.3: Prinzip des Ionentransfers an der ITIES, nach [24].

die Galvani-Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen bestimmt werden.

2.1.2.1 Thermodynamische Betrachtungen

Stehen zwei elektrisch leitende Phasen α und β in Kontakt miteinander, so kommt es zu einer Verteilung der Ladungsträger zwischen beiden Phasen. Eine Region um die Grenzfläche mit einer Feldstärke ungleich Null entsteht. Die Galvani-Potentialdifferenz über diese Grenzfläche hinweg $\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$ lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \phi^{\alpha} - \phi^{\beta}, \quad (2.1)$$

wobei ϕ das innere Potential (Galvani Potential) der jeweiligen Phase α und β ist.

Der diffuse Teil der Grenzfläche ist aufgebaut aus einem Überschuss an Kationen auf der einen und Anionen auf der anderen Seite der Grenzfläche. Nach Aufbau der Grenzfläche ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, wenn die molaren GIBBS-Energien in beiden Phasen gleich sind. Die GIBBS-Transferenergie ist dann Null. Für das elektrochemische Potential der Komponente i in den Phasen α und β gilt dann:

$$\tilde{\mu}_i^{\beta} = \tilde{\mu}_i^{\alpha} \quad (2.2)$$

Analog zur NERNST-Gleichung für das Potential der Grenzfläche Metall-Elektrolytlösung kann für die Galvani-Potentialdifferenz an der ITIES $\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi$ geschrieben werden:

$$\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi = \Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}}\right), \quad (2.3)$$

wobei $\Delta_{\beta}^{\alpha}\phi_i^0$ das Standardtransferpotential der Komponente i , R die universelle Gas-

konstante, T die Temperatur, z_i die Ladung der Komponente i , F die Faradaykonstante und a_i^α beziehungsweise a_i^β die Aktivitäten der Komponente i in den Phasen α und β ist. Für das Standardtransferpotential gilt:

$$\Delta_\beta^\alpha \phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}}{z_i F} \quad (2.4)$$

Hierbei ist $\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$ die Standard-GIBBS-Transferenergie für die Komponente i beim Übergang von der Phase α in die Phase β .

Aufgrund thermodynamischer Limitierungen sind die inneren Potentiale der Phasen sowie die Standard-GIBBS-Transferenergie experimentell nicht direkt zugänglich. Deshalb wird zur Bestimmung von $\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$ eine extrathermodynamische Annahme gemacht. Diese entspricht der gängigen Praxis in der Literatur und soll im folgenden erläutert werden.

Die Standard-GIBBS-Transferenergie für den Übergang eines Salzes MX aus der Phase α in die Phase β , wobei MX in beiden Phasen vollständig dissoziiert vorliegt, ist gegeben durch:

$$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr,M^+}^{0,\alpha \rightarrow \beta} + \Delta G_{tr,X^-}^{0,\alpha \rightarrow \beta} \quad (2.5)$$

$\Delta G_{tr,MX}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$ entspricht dem Solvatationsunterschied des Salzes zwischen beiden Phasen und ist, im Gegensatz zu $\Delta G_{tr,i}^{0,\alpha \rightarrow \beta}$, ein experimentell bestimmbarer Wert. Allerdings sind diese Werte ohne Bedeutung, so lange es keine Skala von Standard-GIBBS-Transferenergien für Einzelionen gibt. So wurden verschiedene Annahmen eingeführt. Die am häufigsten verwendete ist die TATB-Annahme. Sie geht davon aus, dass Kation und Anion des Tetraphenylarsonium-tetraphenylborates (TATPB oder $TPAs^+TPB^-$) gleiche Standard-GIBBS-Transferenergien für jedes Lösungsmittelpaar haben.

$$\Delta G_{tr,TPAs^+}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \Delta G_{tr,TPB^-}^{0,\alpha \rightarrow \beta} = \frac{1}{2} \Delta G_{tr,TPATPB}^{0,\alpha \rightarrow \beta} \quad (2.6)$$

Diese Hypothese beruht darauf, dass Kation und Anion symmetrisch und von ähnlicher Größe und Form sind. Die Ladungen, die sich im Zentrum des Moleküls befinden, werden durch die Phenylgruppen maskiert. So sollten die Solvatationsenergien den gleichen Betrag haben. Allerdings vernachlässigt diese Annahme, dass die Ladungen nicht vollständig abgeschirmt werden und unterschiedlicher Natur sind. Auch sind die Ionenradien nicht gleich groß. Den allgemeinen Konventionen entsprechend soll die TATB-Annahme hier trotzdem Anwendung finden.

2.1.2.2 Die flüssig/flüssig Grenzfläche

Findet ein Fluss über eine flüssig/flüssig Grenzfläche statt oder wird eine Spannung über die Grenzfläche angelegt, werden zwei Grenzfälle unterschieden: zum einen die

ideal-polarisierbare und zum anderen die nicht polarisierbare Grenzfläche. Die Einteilung erfolgte ebenfalls in Analogie zu Betrachtungen an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolytlösung. Im Falle einer ideal polarisierbaren ITIES verursacht bereits ein geringer Fluss von Ladungsträgern eine starke Veränderung des Potentials über dieser Grenzfläche. Im Falle einer nicht polarisierbaren Grenzfläche bringt auch ein großer Fluss nur eine geringe Änderung des Potentials mit sich. Die Polarisierbarkeit einer ITIES wird bestimmt durch die Aktivität der beteiligten Ionen sowie durch die Ladungsverteilung in der Doppelschicht. Im allgemeinen werden Übergangsreaktionen von Ladungsträgern an der polarisierbaren ITIES untersucht.[27]

Wie bereits erwähnt, stellt sich eine ideal polarisierbare Grenzfläche als ein elektrostatisches Gleichgewicht dar, bei dem trotz angelegter Spannung kein Fluss über die Phasengrenze zu beobachten ist. Dies würde bedeuten, dass die Verbindungen in beiden Phasen eine unendlich hohe Standard-GIBBS-Transferenergie haben. Bei einer real polarisierbaren Grenzfläche stellt sich allerdings immer ein chemisches Gleichgewicht ein, welches durch einen Fluss von Ladungsträgern über die Grenzfläche nach Anlegen einer Spannung charakterisiert ist. Dieser Fluss führt zum Aufladen der Grenzfläche. Der Bereich, in dem der Fluss als vernachlässigbar angesehen werden kann, wird als Potentialfenster bezeichnet. Zur Realisierung eines ausreichend großen Potentialfensters dürfen die Elektrolytsalze nur in einer der beiden Phasen ausreichend löslich sein. Demzufolge wird ein sehr hydrophiler wässriger und ein sehr hydrophober organischer Elektrolyt genutzt. Das Potentialfenster wird durch den Transport der Elektrolytionen begrenzt.[28]

Häufig verwendete Salze sind das hydrophile Lithiumchlorid für die wässrige Phase und das hydrophobe Tetrabutylammonium-tetraphenylborat beziehungsweise das hier genutzte Tetraheptylammonium-tetraphenylborat für die organische Phase. Nitrobenzol und 1,2-Dichlorethan sind die gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel.

2.1.2.3 Experimentell bestimmbare Parameter

Ein Cyclovoltammogramm eines Ionentransfers über die ITIES weist ähnliche Eigenschaften auf wie das einer reversiblen Elektronentransfer-Reaktion an einer Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolytlösung.[29] Der gemessene Strom ist hier allerdings Folge von Ionen- und nicht Elektronenfluss über eine Grenzfläche. Als Beispiel ist in Abbildung 2.4 ein Cyclovoltammogramm für den Transfer des $[C_4MIM][SCN]$ gegeben.

Die Gleichungen für den Massentransport zur Grenzfläche werden ebenfalls in Analogie zum System Metallelektrode/Elektrolytlösung angewendet. Ein Zusammenhang zwischen dem Peakstrom und der gewählten Scangeschwindigkeit kann auch hier mittels der Randles-Sevcik-Gleichung beschrieben werden [27]:

$$I_p^{FWD} = 0,4463 z_i F A c_i^w \sqrt{\frac{z_i F}{RT}} \sqrt{D_i^w} \sqrt{v} \quad (2.7)$$

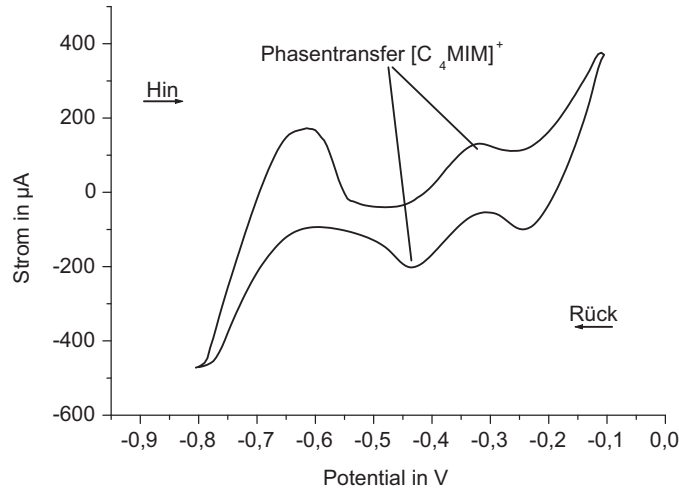


Abbildung 2.4: Cyclovoltammogramm für den Ionentransfer der ionischen Flüssigkeit $[C_4MIM][SCN]$: $c_{aqu.} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, 0,006 V/s, $\Delta_o^w \phi_{Start} = -0,8$ V.

Hierbei ist A die Größe der Grenzfläche, c_i^w die Analytkonzentration in der wässrigen Phase, D_i^w der Diffusionskoeffizient des Analyten in der wässrigen Phase, v die Scanrate und I_p^{FWD} die maximale Stromstärke des Peaks in Vorwärtsscanrichtung. Durch Variieren der Scanrate kann der Diffusionskoeffizient des übergehenden Ions bestimmt werden. Neben der Bestimmung des formalen Transferpotentials und der GIBBS-Transferenergie ist die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten eine der wichtigsten Anwendungen der Cyclovoltammetrie an der ITIES.

Das Halbwellenpotential $\Delta_o^w \phi_i^{1/2}$ kann experimentell aus dem Cyclovoltammogramm mittels folgender Gleichung erhalten werden:

$$\Delta_o^w \phi_i^{1/2} = \Delta_o^w \phi_p^{Hin} + \frac{(\Delta_o^w \phi_p^{Hin} - \Delta_o^w \phi_p^{Rück})}{2}, \quad (2.8)$$

wobei $\Delta_o^w \phi_p^{Hin}$ und $\Delta_o^w \phi_p^{Rück}$ die Peakpotentiale des Vorwärts- und Rückwärtsscans sind. Zur Bestimmung der Reversibilität eines Ladungstransferprozesses werden folgende Bedingungen angewendet:

1. $\Delta_o^w \phi_p^{Hin}$ und $\Delta_o^w \phi_p^{Rück}$ sind unabhängig von der Scangeschwindigkeit.
2. $\Delta_o^w \phi_p^{Hin} - \Delta_o^w \phi_p^{Rück} \cong 59/z_i$ mV bei 25°C.
3. Bei Auftragung von I_p^{Hin} gegen \sqrt{v} ergibt sich eine Gerade durch den Ursprung.

Bestimmung absoluter Werte der formalen Standard-GIBBS-Transferenergie

Die Potentialdifferenz zwischen beiden Referenzelektroden ist unter anderem stark abhängig vom Zustand der Elektroden. $\Delta_o^w \phi$ sowie die dazugehörige Potentialskala bezieht sich nur auf die genutzte elektrochemische Zelle. Um Ergebnisse verschiedener Experimente vergleichbar zu machen, werden sie in eine absolute Skala übertragen. Dies wird erreicht, indem jedes Experiment mit einer Substanz mit bekanntem formalen Transferpotential referenziert wird. Das formale Transferpotential des Tetramethylammonium-Ions (TMA^+) wurde von Wandlowski *et al.* mit Hilfe der TATB-Annahme (siehe S. 13) bestimmt ($\Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^{0'} = 160 \text{ mV}$). [30] Dieser Wert soll in der vorliegenden Arbeit als Referenz genutzt werden.

$$\Delta_o^w \phi_i^{1/2} = \Delta_o^w \phi_i^{0'} + \frac{RT}{2z_i F} \ln \frac{D_i^w}{D_i^o} \quad (2.9)$$

Der Zusammenhang zwischen $\Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^{0'}$ und $\Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^{1/2}$ nach Gleichung 2.9 kann auf jedes über die ITIES übergehende Ion angewandt werden. Wird die Gültigkeit der Walden-Regel voraus gesetzt, kann der logarithmische Term in Gleichung 2.9 für den Analyten und die Referenzsubstanz gleichgesetzt werden. Folgender Zusammenhang für die gemessenen Halbwellenpotentiale sowie die absoluten formalen Transferpotentiale der Analyt- und Referenzionen ergibt sich:

$$\Delta_o^w \phi_i^{1/2} - \Delta_o^w \phi_i^{0'} = \Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^{1/2} - \Delta_o^w \phi_{\text{TMA}^+}^{0'} \quad (2.10)$$

Zur Bestimmung des formalen Standardtransferpotentials werden folglich Gleichung 2.8 und Gleichung 2.10 herangezogen. [31]

2.1.2.4 Anwendungsbeispiele der ITIES

Elektrochemische Messungen des Ladungstransportes über die ITIES weisen ein relativ weites Anwendungsspektrum auf. So können zum Beispiel Systeme mit Ionenpaarbildung, Ladungstransferprozessen, Adsorptions-Desorptionsvorgängen und Komplexbildungsreaktionen charakterisiert werden. Weiterhin bieten Untersuchungen Aufschluss bei Extraktionen, Säure-Base-Prozessen, Phasentransferkatalysen in der organischen Synthese, Mizellbildungen, Solvatationsdynamiken und natürlich bei grundlegenden Untersuchungen zur Natur von Grenzflächen. [24, 32, 33] Es können Aussagen über die Lipophilie von Ionen gemacht und Verteilungskoeffizienten sowie Komplexierungskonstanten bestimmt werden. Weiterhin ist im Rahmen von Transportcharakterisierungen die Ermittlung der beteiligten Spezies, deren effektive Ladungen sowie der Diffusionskoeffizienten möglich. Vorgänge an der ITIES bilden auch die Grundlage für ionenselektive Elektroden mit flüssigen Membranen und ähnlichen Sensoren. [34]

Untersuchungen erstrecken sich aber auch auf biologische, physiologische und

pharmazeutische Anwendungen. So kann die ITIES aufgrund ähnlicher Eigenschaften als Modell für Systeme wie Haut, Nerven und Biomembranen dienen.[35] Aussagen über Arzneimitteltransporte und deren Verfügbarkeit können getroffen werden. Es wurde unter anderem die Metallkomplexierung der Antibiotika Monensin [36], Nigericin [37] und Valinomycin [38] sowie der Transport der β -Lactam-Antibiotika [39] betrachtet. Die Eigenschaften des Protonentransfers wurde im Falle der Anästhetika Lidocain und Dicain untersucht.[27] Es konnte ebenfalls die Adsorption von polaren, großen Molekülen, wie Phospholipiden [40], Acetylcholin [41] und anderen Proteinen an Grenzflächen bestimmt werden.[24]

Wird die organische Phase durch eine ionische Flüssigkeit mit lipophilem Kation und Anion ersetzt, wie zum Beispiel dem 1-Octyl-3-methylimidazolium-bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, bildet sich eine nicht polarisierbare Grenzfläche. Die Potentialdifferenz über diese Grenzfläche kann mit Hilfe der NERNST-Gleichung beschrieben werden. Durch Zugabe eines Salzes zur wässrigen Phase, das eines der beiden Ionen der ionischen Flüssigkeit enthält, kann die Potentialeinstellung kontrolliert werden.[42] Nähere Untersuchungen zur Struktur der polarisierbaren Grenzfläche zwischen einer lithiumchloridhaltigen wässrigen Phase und einer Tetrahexylammonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-Phase ergaben, dass es zu keiner nennenswerten Adsorption von Lithium- beziehungsweise Chloridionen an der Grenzfläche kommt.[43]

Quinn *et al.* untersuchten das Verhalten der ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat und Tributyl-methyl-ammonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid beim Übergang über die ITIES Wasser/1,2-Dichlorethan. Die ionischen Flüssigkeiten waren in der 1,2-Dichlorethanphase gelöst. Die Autoren ermittelten für das Kation der Ammonium-IL ein formales Standardtransferpotential von -105 mV und für das Anion von 96 mV. Daraus wurde ein Standard-Ionenverteilungskoeffizient $\log P_{DCE}^{0,i}$ von 1,77 beziehungsweise 1,62 ermittelt. Messungen für den Übergang der Imidazolium-IL blieben ohne Ergebnisse. Weiterhin stellten sie fest, dass die Grenzfläche zwischen Wasser und der von ihnen gewählten ionischen Flüssigkeiten nur wenig beziehungsweise gar nicht polarisierbar ist. Dies ist abhängig von der Hydrophobie der gewählten Ionen.[44]

2.2 Theoretische Grundlagen zur Gasphasenuntersuchung

2.2.1 Massenspektrometrische Messungen

Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Gasphase ionischer Flüssigkeiten wurden mittels eines handelsüblichen Massenspektrometers durchgeführt. Dieses ist standardmäßig an einen Gaschromatographen gekoppelt. Die instrumentellen Daten sind auf Seite 84 aufgeführt. Der Gaschromatograph wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich für Reinigungsläufe des Massenspektrometers genutzt. Abbildung 2.5 zeigt eine Übersicht der Komponenten des Massenspektrometers. Als Massenanalysator diente in dieser Arbeit eine Ionenfalle. Für die genaue Funktionsweise sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.[18, 45]

Etwas näher wird im folgenden das angewandte Probeneinlasssystem betrachtet. Einlasssysteme erlauben die Überführung einer analytischen Probe in die Ionenquelle mit gleichzeitiger Aufrechterhaltung des Vakuums. Es gibt drei Arten von Einlasssystemen: direkte, indirekte sowie chromatographisch gekoppelte Einlasssysteme. Bei den indirekten Systemen werden gasförmige oder leichtflüchtige Substanzen aus einem Vorratsgefäß über ein Ventilsystem in die Ionenquelle geleitet. Unter chromatographisch gekoppelten Einlasssystemen werden die heute standardisierten Systeme in GC/MS- und LC/MS- Geräten verstanden.[18]

Zur Untersuchung der Verdampfbarkeit und zur Charakterisierung der Gasphase ionischer Flüssigkeiten wurde in dieser Arbeit ein direktes Einlasssystem verwendet. Es standen zwei verschiedene Methoden zur direkten Verdampfung einer Probe im Massenspektrometer in der Nähe der Ionenquelle zur Verfügung. Bei der sogenannten DEP-Methode (Direct Exposure Probe) wird eine flüssige Probe mittels eines Heizdrahtes erhitzt. Hingegen wird die in dieser Arbeit eingesetzte DIP-Methode (Direct Insertion Probe) bevorzugt für Feststoffe genutzt. Die Probe wird aus einem beheizbaren Kapillarröhrchen aus Glas verdampft. Sowohl die Temperatur des Heizdrahtes als auch die des Kapillarröhrchens wird elektronisch mittels eines Temperaturprogrammes gesteuert. Abbildung 2.6 zeigt Bilder der Heizstäbe inklusive

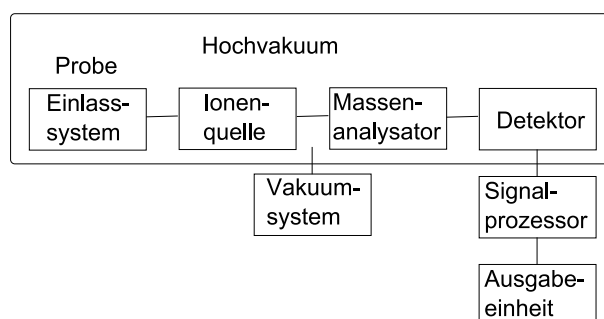


Abbildung 2.5: Komponenten des verwendeten Massenspektrometers.[18]

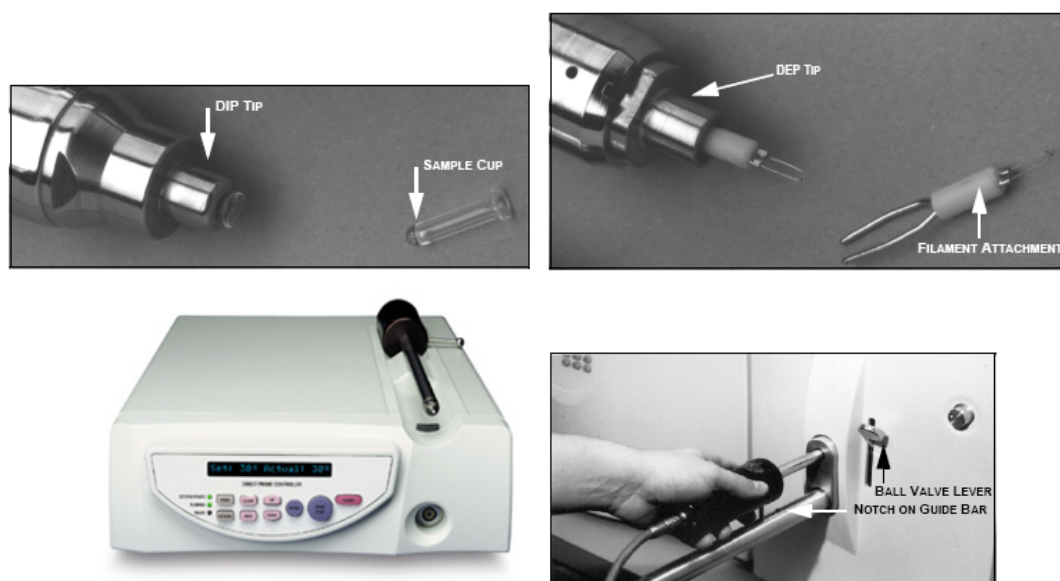


Abbildung 2.6: Equipment für den Probendirekteinlass - Oben: Heizstab mit DIP-Kapillarröhrchen (links) und Heizstab mit DEP-Filament (rechts); Unten: Steuereinheit mit Heizstab (links) und eingeführter Heizstab mit Führungsschiene (rechts).[46]

Kapillarröhrchen beziehungsweise Filament. Unten abgebildet ist die elektronische Steuereinheit zur Regelung der Temperatur. Mit dieser sind die Heizstäbe verbunden. Das direkte Probenaufgabesystem wird besonders bei Proben genutzt, bei denen eine gaschromatographische Trennung schwierig oder unmöglich ist. Die Vorteile dieser Technik sind in Tabelle 2.1 nochmals zusammengefasst.[18, 46]

Die DIP-Methode erwies sich als vorteilhaft bei der Untersuchung der Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten. Die Probe kann hier kontrolliert verdampft werden. Der Dampf befindet sich dann direkt im Analysegerät und kann analysiert werden. Eine Überführung und damit eine eventuelle Veränderung der Eigenschaften ist nicht notwendig. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit der Substanzklasse besteht auch nicht die Gefahr der Überladung des Massenspektrometers. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass mit der Untersuchung ionischer Flüssigkeiten in Massenspektrometern eine häufige Wartung und Reinigung des Gerätes unumgänglich ist.

2.2.2 Berechnung der Verdampfungsenthalpie

Mittels der in der vorliegenden Arbeit genutzten massenspektrometrischen Methode ist es möglich, molare Verdampfungsenthalpien experimentell zu bestimmen. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie die Enthalpie aus den Messwerten berechnet werden kann.

Die molare Standard-Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H_m^0(T)$ ist die Energie, die er-

Vorteile direkter Einlasssysteme:

- Schnelle Screening-Methode für Proben, die keiner gaschromatographischen Trennung bedürfen.
 - Optimale Temperaturführung für die untersuchte Probe möglich.
 - DIP-Methode (Direct Insertion Probe): Proben werden langsam in einem beheizten Kapillarröhrchen verdampft. Anwendbar für die Analyse von Feststoffen beziehungsweise Spurenanalyten in festen Matrices.
 - DEP-Methode (Direct Exposure Probe): Verdampfung mittels Heizdraht zur Untersuchung von Flüssigkeiten und Lösungen. Die DEP-Methode ist besonders gut geeignet für eine schnelle Bestätigung des Molgewichtes eines Feststoffes, welcher in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst vorliegt.
 - Direkte Einführung der Probe in das Massenspektrometer.
 - Analyse sehr polarer oder fester Verbindungen möglich.
 - Der geringe Druck im Ionisationsbereich und die Nähe der Probe zur Ionisationsquelle ermöglicht oftmals die Aufnahme eines Spektrums einer thermisch instabilen Verbindung, bevor diese sich in stärkerem Maße zersetzt hat.
 - Durch geringen Druck Einstellung einer relativ großen Konzentration schwer flüchtiger Verbindungen im Ionisationsbereich möglich.
-

Tabelle 2.1: Vorteile direkter Einlasssysteme.[18, 46]

forderlich ist, um ein Mol einer Substanz isotherm und isobar bei Standarddruck vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Die Verdampfungsenthalpie ist stoff- und temperaturabhängig. $\Delta_{vap}H_m^0(T)$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$\Delta_{vap}H_m^0(T) = \Delta_{vap}U_m^0(T) + RT \quad (2.11)$$

Dabei ist $\Delta_{vap}U_m^0(T)$ die Differenz zwischen der molaren, inneren Energie der Gasphase und der molaren, inneren Energie der flüssigen Phase bei der Temperatur T und Standarddruck. R ist die universelle Gaskonstante.[47]

Der Weg für die Berechnung der Verdampfungsenthalpien folgt dem von Armstrong *et al.* vorgeschlagenen.[48] Grundlage bilden die massenspektrometrisch aufgenommenen Intensitäts-Temperatur-Diagramme (Chromatogramme). Mit Intensität ist der detektierte Ionenstrom des betrachteten Kations gemeint. Beispiele für Chromatogramme finden sich in Kapitel 3.3 (siehe Seite 60). Ein typisches Diagramm, wie es für den weiteren Rechenweg notwendig ist, ist in Abbildung 3.32 auf Seite 72 dargestellt.

Für Systeme mit hohen Pumpraten, wie das in dieser Arbeit verwendete, ist die Intensität S proportional zu der Rate dN/dt , mit der die betrachtete ionische Flüssigkeit von der Probenoberfläche im Probenröhrchen der Schubstange desorbiert. Es gilt:

$$S/C = dN/dt = NB e^{-E_a/RT} \quad (2.12)$$

Hierbei ist C eine Konstante, N die Anzahl der massenspektrometrisch bestimmbaren Ionenpaare in der Flüssigkeitsoberfläche, B ein pre-exponentieller Term, E_a die Aktivierungsenergie des Desorptionsvorganges sowie R und T die universelle Gaskonstante beziehungsweise die Temperatur der ionischen Flüssigkeit. N wird während des gesamten Evaporationsprozesses als konstant angesehen. Solange eine Bulkphase vorhanden ist, entsteht immer wieder eine neue Oberfläche. Somit folgt die Desorption einem Prozess nullter Ordnung. Die Ionenintensität steigt exponentiell, bis die Probe aufgebraucht ist.

Die Auftragung des $\ln S$ versus $1/T$ ergibt eine Gerade mit dem Anstieg $-E_a/R$. Da die Verdampfung ins Vakuum stattfindet, wird durch das expandierende Gas keine Arbeit geleistet. Somit gilt: $E_a = \Delta_{vap} U_{Tav}$. $\Delta_{vap} U_{Tav}$ ist die Änderung der inneren Verdampfungsenergie bei der mittleren Temperatur der Verdampfung, T_{av} . Wird zu $\Delta_{vap} U_{Tav}$ das Produkt aus RT_{av} addiert, ergibt sich die Verdampfungsenthalpie bei der mittleren Verdampfungstemperatur $\Delta_{vap} H_{Tav}$. Zur Umrechnung derselben in die Verdampfungsenthalpie bei 298 K wird die Differenz der Wärmekapazitäten ($\Delta_l^g C_P = C_{P,g} - C_{P,l}$) der Dampfphase $C_{P,g}$ und der flüssigen Phase $C_{P,l}$ bei konstantem Druck über den Temperaturbereich von 298 K bis T_{av} benötigt.[48] In der Literatur finden sich keine entsprechenden Werte für die betrachteten ionischen Flüssigkeiten. Für das $[C_4MIM][SCN]$ wurde lediglich eine Änderung der Wärmekapazität am Glasübergangspunkt [49] sowie eine Wärmekapazitätsänderung für das $[C_2MIM][Br]$ für den Übergang von der kristallinen in die flüssige Phase bestimmt.[50] Es soll deshalb der von Armstrong *et al.* benutzte Wert für das $[C_4MIM][NTf_2]$ von -94 J/Kmol genutzt werden. Die Gruppe erhielt auf diesem Weg hervorragende Ergebnisse.

$$\Delta_{vap} H_{298} = \Delta_{vap} H_{Tav} + (298K - T_{av}) * \Delta_l^g C_P \quad (2.13)$$

Verdampfungsenthalpien ionischer Flüssigkeiten können neben der massenspektrometrischen Methode auch durch Messungen der Oberflächenspannung beziehungsweise in der Knudsen-Zelle bestimmt werden.[51] Kürzlich stellten Verevkin *et al.* eine neue Methode zur Enthalpiebestimmung mittels einer Quarzkristall-Mikrowaage vor.[52]

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Massenspektrometrische Untersuchungen in der flüssigen Phase

Ionische Flüssigkeiten weisen im Vergleich zu herkömmlichen Flüssigkeiten ein überraschendes Löslichkeitsverhalten auf. Dies betrifft sowohl das Lösen der ionischen Flüssigkeit in einem Lösungsmittel als auch das Lösungsvermögen für ein Agens in der ionischen Flüssigkeit. Zusätzlich kann ein löslichkeitsvermittelnder Effekt durch die ionische Flüssigkeit beobachtet werden. Die Ionen können zum Beispiel eine unpolare Domäne aufbauen, die die Löslichkeit einer unpolaren Substanz in einem polaren Lösungsmittel erhöht.[53]

Unter diesem Gesichtspunkt sollte der Einfluss des $[C_4MIM][BF_4]$ auf die Löslichkeit des Acetophenons in Wasser in dieser Arbeit untersucht werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3.1. Mit steigendem Zusatz an ionischer Flüssigkeit erhöht sich die ansonsten schlechte Löslichkeit des Acetophenons stark. Ein vergleichbares Resultat kann mit der ionischen Flüssigkeit $[C_1MIM][MeSO_4]$ erzielt werden.[54, 55]

Diese Fähigkeit zur Cluster- beziehungsweise Domänenbildung hat auch Auswirkung auf das Verhalten ionischer Flüssigkeiten in chromatographischen Prozessen. Einfache Versuche, imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten mittels chromatographischen Methoden nachzuweisen, ergaben nicht die allgemein erwarteten Ergebnisse.

In der Flüssigkeitschromatographie (HPLC-high performance liquid chromatography) führt die Wechselwirkung zwischen dem im Laufmittel gelösten Analyten und der stationären Phase zu dessen Rückhalt und damit gegebenenfalls zur Trennung eines Analytengemisches. Die Wechselwirkung erfolgt durch Adsorptions- und Löslichkeitsgleichgewichte. Entsprechend wird mit polaren Gegenspielern gearbeitet. Bei der Wahl eines polaren Säulenmaterials wird ein unpolares Lösungsmittel genutzt. Wesentlich häufiger ist heute die Verwendung unpolarer stationärer Phasen und polarer mobiler Phasen.[56]

In Tabelle 3.1 werden die Retentionszeiten verschiedener ionischer Flüssigkeiten

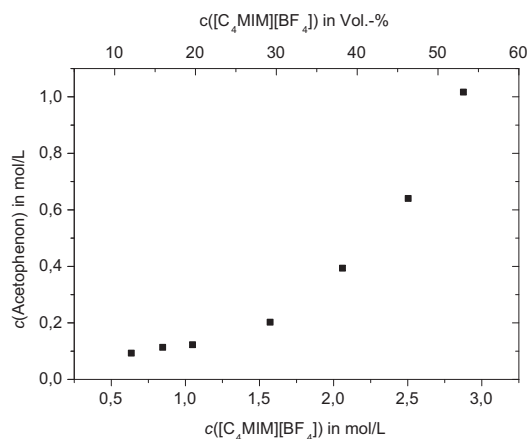


Abbildung 3.1: Maximale Löslichkeit von Acetophenon in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration $[C_4MIM][BF_4]$.

bei Anwendung unterschiedlicher mobiler und stationärer Phasen verglichen. Für alle genutzten Phasenkombinationen weisen die Retentionszeiten auf ein praktisch völliges Fehlen von Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und dem Säulenmaterial hin. Eine leichte Erhöhung der Retentionszeit wird bei der Nutzung von Systemen mit Phasen gleicher Polarität erzielt. Für das $[C_1MIM][MeSO_4]$ und das $[C_4MIM][BF_4]$ werden die höchsten Retentionszeiten bei Anwendung der polaren Silika-Phase als stationäre Phase und des Wassers als mobile Phase gemessen. Dies widerspricht dem gängigen Verständnis des chromatographischen Trennprinzips. Wie im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt werden wird, ist der Grad der Clusterbildung der ionischen Flüssigkeiten im Wasser am geringsten. Die ionischen Flüssigkeiten liegen, besonders unter chromatographischen Konzentrationsbedingungen, als einfache Ionen vor. Unter diesen Voraussetzungen ist die Wechselwirkung mit einer polaren Phase begünstigt.

Infolge dieser auffälligen Beobachtungen, die zum Zeitpunkt der Versuche noch nicht erklärt werden konnten, wurden massenspektrometrische Untersuchungen und Messungen der Leitfähigkeit von Lösungen ionischer Flüssigkeiten durchgeführt. Die dabei entstandenen Spektren wiesen auf eine Clusterbildung durch die ionischen Flüssigkeiten in Lösung hin. Diese Ergebnisse sollen im weiteren Verlauf des Kapitels näher diskutiert werden.

3.1.1 Spektreninterpretation

Zur massenspektrometrischen Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten wurden Lösungen unterschiedlicher Verdünnungen über eine Spritzenpumpe direkt in das Massenspektrometer eingetragen. Die chromatographische Trenneinheit wurde nicht ge-

Stationäre Phase	Mobile Phase	$[C_1MIM][MeSO_4]$	$[C_4MIM][BF_4]$	$[C_4MIM][NTf_2]$
C18	CH_3CN/H_2O 9 : 1	3,88 min		3,23 min
	CH_3CN/H_2O 3 : 1		2,93 min	2,93 min
Phenylhexyl	$MeOH$ $MeOH/H_2O$ 3 : 2	2,43 min		2,07 min
Cyano	CH_3CN/H_2O 1 : 4	2,40 min	2,40 min	
Si	CH_3CN/H_2O 3 : 1	3,78 min		3,28 min
	H_2O	4,63 min	3,73 min	

Tabelle 3.1: Vergleich von HPLC-Retentionszeiten bei Nutzung unterschiedlicher mobiler und stationärer Phasen.

nutzt. Ionisiert wurde mittels der ESI-Technik (siehe Kapitel 2.1.1).

Die massenspektrometrischen Messungen von verdünnten Lösungen ionischer Flüssigkeiten führten zu außergewöhnlichen Spektren. Die Spektren der meisten Analyten weisen in der Regel jeweils nur ein Signal auf. Gegebenenfalls finden sich noch Fragmentpeaks beziehungsweise Signale für Dimere bei hohen Ionendrücken in der Ionenfalle. Bei den im Rahmen dieser Arbeit gewählten ionischen Flüssigkeiten werden allerdings regelmäßige Peakmuster beobachtet. Das Muster ist abhängig von der ionischen Flüssigkeit, deren Konzentration und dem gewählten Lösungsmittel. Ein Beispielspektrum zeigt Abbildung 3.2. Dargestellt ist das Spektrum einer Lösung von $[C_2MIM][EtSO_4]$ in 2-Propanol mit einer Konzentration von 10^{-1} mol/L. Gemessen wurde im Positivmodus. Die Signale indizieren somit detektierte Kationen. Im Spektrum sind Peaks in einem regelmäßigen Abstand von 236 amu erkennbar. Dieser Abstand entspricht der molaren Masse des $[C_2MIM][EtSO_4]$. Jedes Signal steht demzufolge für ein Addukt, dass aus den Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit besteht. Werden einfach geladene Clusterkationen vorausgesetzt, ergeben sich Cluster, die nach der Summenformel $[C_nA_{n-1}]^+$ aufgebaut sind. Tabelle 3.2c) verdeutlicht dies für das dargestellte Spektrum. Mittels Fragmentierungsexperimenten (MS/MS), auf welche im Verlauf des Kapitels näher eingegangen wird, konnte die Zugehörigkeit der Clustersignale zur ionischen Flüssigkeit nachgewiesen werden. Im Kapitel 3.1.1.2 „Zoom Scan“ wird die Richtigkeit der Annahme einfach geladener Addukte bewiesen.

Auch im Spektrum in Abbildung 3.2b) ist eine Reihe von Signalen in regelmäßigen Abständen zu erkennen. Vermessen wurde eine Lösung von $[C_4MIM][BF_4]$ in 2-Propanol im Negativmodus (Detektion der Anionen). Der Signalabstand entspricht

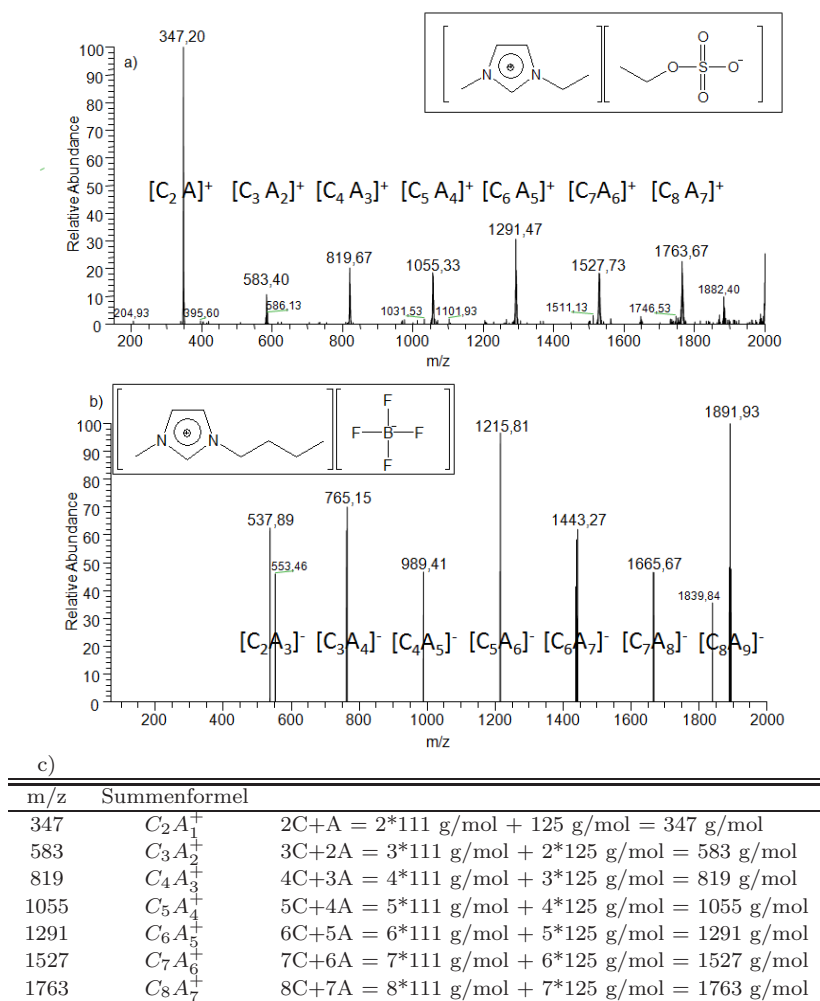


Abbildung 3.2: Spektrum des a) 10^{-1} mol/L $[C_2MIM][EtSO_4]$ in 2-Propanol, Positivmodus; b) 10^{-1} mol/L $[C_4MIM][BF_4]$ in 2-Propanol, Negativmodus; c) Zuordnung der Clustermolmassen zu den gemessenen Signalen für das $[C_2MIM][EtSO_4]$.

auch hier der molaren Masse der ionischen Flüssigkeit. Dem m/z -Verhältniss eines jeden Signals kann ein Clusterion zugeordnet werden - wiederum einfach geladene Addukte vorausgesetzt. Die allgemeine Formel für die Anionen ähnelt der bereits für die Clusterkationen beschriebenen: $[C_nA_{n+1}]^-$. Im Spektrum wurde jedem Signal eine Summenformel zugeordnet.

Im Rahmen eines Messlaufes kann die Energie, die zur Ionisierung aufgewandt wird, verändert werden. Wird diese Energie gleich Null gesetzt, verschwinden alle für die ionische Flüssigkeit relevanten Signale aus dem Spektrum. Dies lässt darauf schließen, dass die überwiegende Zahl der Moleküle in Lösung ungeladen vorliegt und nur durch die angelegte Spannung ionisiert werden. Es existieren somit in Lösung mehrheitlich neutrale Ionenpaare beziehungsweise Ionenpaarcluster. Die

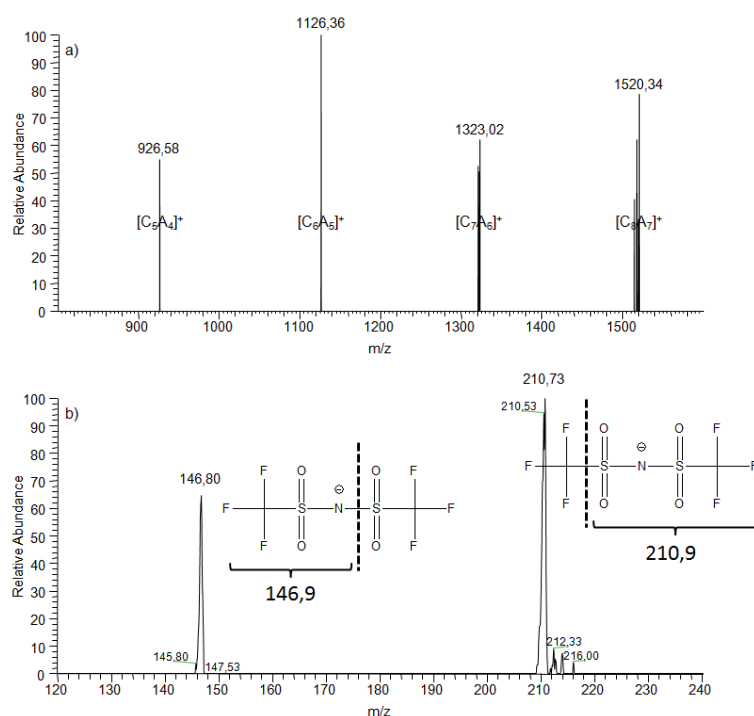


Abbildung 3.3: a) Spektrum eines MS/MS-Experimentes der Masse 1717 $[C_9A_8]^+$. Messlösung: 10^{-1} mol/L $[C_4MIM][SCN]$ in 2-Propanol b) Spektrum eines MS/MS-Experimentes der Masse 280 - Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidanion. Messlösung: 10^{-1} mol/L $[C_2MIM][NTf_2]$ in Methanol.

Ionenpaarcluster sind Teil eines über Wasserstoffbrücken verbundenen Netzwerkes. Dieses bleibt während des ESI-Verdampfungsprozesses teilweise erhalten und kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Wie bereits erwähnt, wurde der Nachweis der Zugehörigkeit der gefundenen Signale zur gewählten ionischen Flüssigkeit mittels Fragmentierungsexperimenten (MS/MS-Experimente) geführt. Hierbei wird während der Messung in der Ionenfalle eine Teilchenart mit festgelegtem Masse-Ladungs-Verhältnis gesammelt. Durch Anlegen einer Spannung und Stößen mit Helium-Atomen kommt es zur Fragmentierung des Ions. Anschließend werden die entstandenen Fragmente analysiert. Ein solches Spektrum, das aus einem MS/MS-Experiment erhalten wurde, zeigt Abbildung 3.3a). Vermessen wurde hier eine 10^{-1} -molare Lösung des $[C_4MIM][SCN]$ in 2-Propanol. Das gesammelte Ion mit $m/z = 1717$ entspricht dem Cluster $[C_9A_8]^+$. Die erhaltenen Peaks stimmen, einfach geladene Moleküle vorausgesetzt, in der Masse mit den Molmassen von Clustern der ionischen Flüssigkeit überein. Die Zusammensetzung wurde im Spektrum gekennzeichnet. Auch die resultierenden kleinsten Einheiten - die einfachen Anionen und Kationen - konnten mittels Fragmentierungsexperimenten den ionischen Flüssigkeiten zugeordnet werden. Beispielhaft verdeutlicht dies Abbildung 3.3b) für das Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidion.

Element	M		$M+1$		$M+2$		$M+4$	
	Masse	%	Masse	%	Masse	%	Masse	%
H	1	100	2	0,015				
B	10	24,84	11	100				
C	12	100	13	1,112				
N	14	100	15	0,37				
S	32	100	33	0,789	34	4,44	36	0,021

Tabelle 3.2: Relative Isotopenhäufigkeit der im Molekül enthaltenen Elemente.[18]

3.1.1.1 Isotopenmuster

Für einige untersuchte ionische Flüssigkeiten zeigen sich in den Spektren leichte Abweichungen des gemessenen Hauptsignals von der theoretisch berechneten molaren Masse des Clusterions. Außerdem wird nie nur ein Peak pro Cluster gefunden, sondern immer ein Peakmuster. Diese Peakmuster sind besonders bei den größeren Clustern zu beobachten. Abbildung 3.4 verdeutlicht dies am Beispiel des $[C_4MIM][BF_4]$. Dyson *et al.* beobachteten für andere ionische Flüssigkeiten mit Tetrafluoroboratanionen ein ähnliches Verhalten und beschrieben es als „isotopomer envelopes“.[21]

Ursache dieser Muster ist das natürliche Isotopenvorkommen der Elemente, die eine ionische Flüssigkeit aufbauen. Die Identifizierung von Isotopenmustern bildet einen wichtigen Teil der massenspektrometrischen Analytik.[18] Eine Auflistung der für die verwendeten ionischen Flüssigkeiten relevanten Isotopenverhältnisse zeigt Tabelle 3.2. Abhängig vom Isotop erscheinen die Peaksignale bei größeren beziehungsweise kleineren m/z -Verhältnissen als dem eigentlichen Molekülpeak. Entscheidend für das Auftreten von Signalen, die kleiner sind als die berechnete molare Masse, sind die Isotope des Bors. Es ist das einzige hier vertretene Element, bei dem das kleinste Isotop nicht die höchste Häufigkeit hat. Die Peaks bei m/z -Verhältnissen größer als die molare Masse ergeben sich durch Isotope des Kohlenstoffs und des Stickstoffs. Im Falle der Rhodanid-Salze hat auch der Schwefel Einfluss. Schwefel ist auch ein Baustein der Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidionen. Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidionen bilden allerdings, wie später noch genauer beschrieben wird, kaum größere Cluster.

Je größer der gebildete Cluster ist, desto stärker sind die Abweichungen und desto höher ist die Anzahl der Isotopensignale. Mit der Clustergröße vergrößert sich die Anzahl der Anionen und Kationen im Cluster. Mehr Elemente mit den dazugehörigen Isotopen sind im Cluster enthalten. Damit steigt die Anzahl der rechnerisch möglichen Signale im Spektrum und die Möglichkeit der Abweichung des Hauptsignals von der berechneten molaren Masse. Abbildung 3.4 zeigt die Simulation eines Peakmusters für einen gegebenen Cluster auf Basis der Isotopenhäufigkeit. Dieses

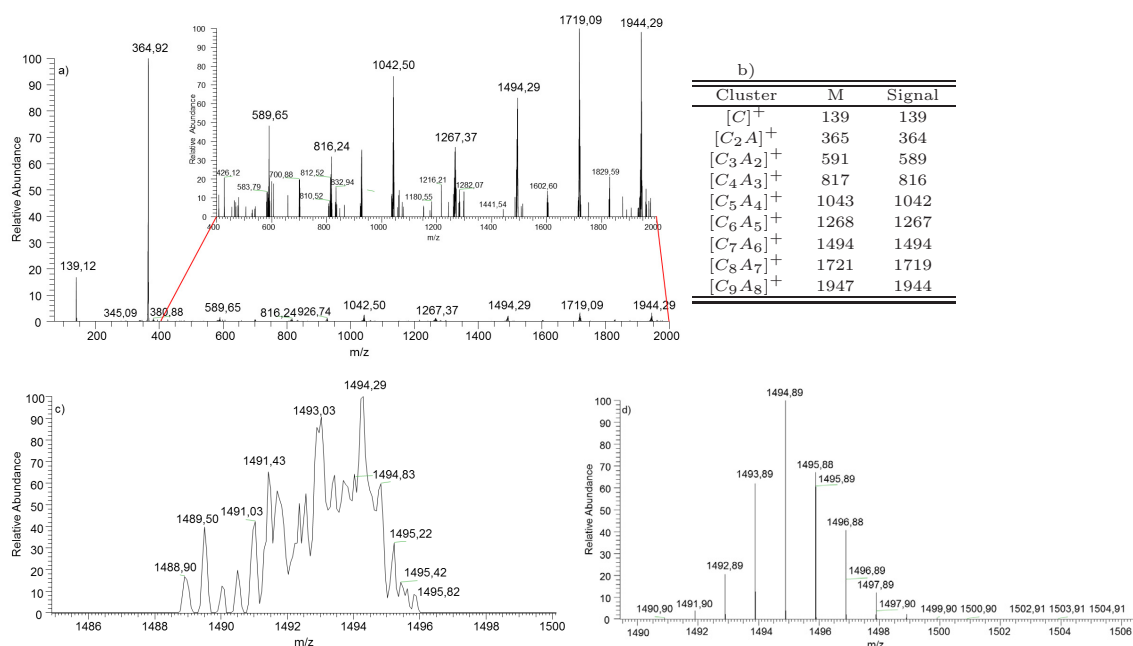


Abbildung 3.4: Betrachtung des Isotopenmusters des Tetrafluoroborates: a) Spektrum einer 10^{-1} mol/L-Lösung $[C_4MIM][BF_4]$ in Ethylacetat, b) Vergleich der Clusterhauptsignale mit den Clustermolmassen, c) Spektrenausschnitt für das Signal mit $m/z=1494$ (entspricht $[C_7A_6]^+$), d) Simuliertes Isotopenmuster des Clusters $[C_7A_6]^+$.

stimmt relativ gut mit dem gemessenen überein.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass bei der Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten mit fluoridhaltigem Anion, wie zum Beispiel dem Tetrafluoroboration, deren Hydrolyseneigung beachtet werden muss. Sowohl in wässrigen aber auch in methanolischen Lösungen mit Restfeuchte können Hydrolyseprodukte wie das $[BF_3OH]^-$ bis hin zum $[B(OH)_4]^-$ entstehen.[57] Diese sind im Massenspektrum nachweisbar. Auch ist eine Anlagerung eines durch Hydrolyse gebildeten Anions an einen Cluster denkbar. Da sich das Fluoratom und die OH-Gruppe nur durch 2 g/mol voneinander unterscheiden, hätte dies Auswirkungen auf das Isotopenmuster. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Lösungen direkt vor den Messungen frisch angesetzt. In den Massenspektren zeigen sich keine Spuren von Hydrolyseprodukten. Auch eine Substitution durch ein Hydrolyseanion im kleinsten Cluster kann ausgeschlossen werden. Für größere Cluster ist eine Unterscheidung nicht mehr ohne weiteres möglich.

3.1.1.2 Bestimmung der Ionenladung mittels Zoom Scans

Das genutzte Massenspektrometer bietet die Möglichkeit einen Zoom Scan durchzuführen. Bei dieser Messung wird auf einen sehr kleinen Messbereich fokussiert. Ein hochaufgelöstes Ergebnis wird so erhalten. Aus dem Abstand der gemessenen

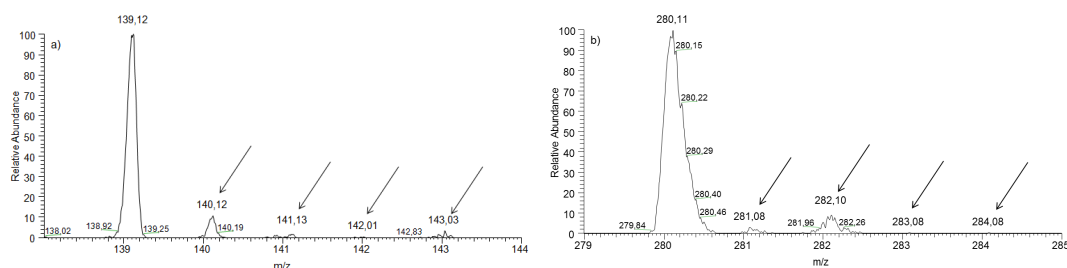


Abbildung 3.5: Zoom Scan des a) Kations des $[C_4MIM][BF_4]$ in Wasser, b) Anions des $[C_2MIM][NTf_2]$ in 2-Propanol.

Signale kann die Ladung des untersuchten Analyten bestimmt werden.[46] Wird ein Peakabstand von 1 amu erhalten, so kann auf eine Ladung von +1 oder -1 geschlossen werden. Ist der Abstand 0,5 amu, so ergibt sich eine Ladung von +2 oder -2. Dies folgt aus der Auftragung des Masse-Ladungs-Verhältnisses in der Massenspektrometrie. Beispielhaft sind für das $[C_4MIM]^+$ und das $[NTf_2]^-$ Spektren in Abbildung 3.5 dargestellt. Es sind jeweils Signale im Abstand von 1 amu erkennbar. Die Kationen sowie die Anionen sind also jeweils einfach geladen. Einfache Ladungen wurden auch für alle anderen untersuchten Einzelionen bestimmt.

Abbildung 3.6 zeigt zwei Spektren für Clusterionen. Auch hier erscheinen Peaks in einem Abstand von 1 amu. Die entstandenen Clusterionen sind ebenfalls einfach geladen. Dies gilt für alle untersuchten ionischen Flüssigkeiten und für alle Clustergrößen. Aufgrund des größeren Einflusses der verschiedenen Isotope bei größeren Molekülen kommt es zu Überlagerungen. Für größere Cluster ist eine Bestimmung der Ladung folglich nicht mehr möglich.

Wie bereits erwähnt, werden in der Massenspektrometrie Masse-Ladungs-Verhältnisse ermittelt.[18] Da für die untersuchten Moleküle jeweils einfache Ladungen bestimmt wurden, entspricht der ermittelte Wert auch der molaren Masse der Verbindung. Aus den m/z -Verhältnissen der einfach geladenen Cluster kann direkt auf die Molmasse geschlossen werden. Somit dienen die Zoom Scans und die daraus bestimmten Ladungen als Nachweis für die Zugehörigkeit der Signale zur ionischen Flüssigkeit und geben Aufschlüsse über den Aufbau der zugrunde liegenden Moleküle.

3.1.2 Abhängigkeit der Clusterbildung von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit

Die Clusterbildung in Lösungen ionischer Flüssigkeiten ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Zu Beginn der Betrachtungen soll der Einfluss der Konzentration der ionischen Flüssigkeit in den Mittelpunkt gestellt werden. Es gilt nicht der einfache Zusammenhang, dass die Signalintensität eines betrachteten Clusters mit der Konzentration steigt. Es muss auch das Lösungsmittel berücksichtigt werden.

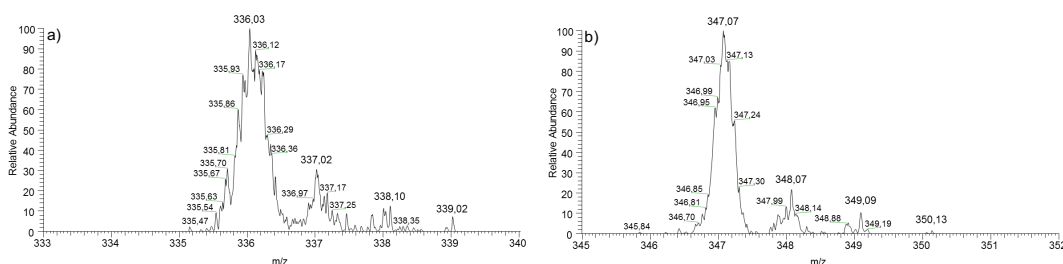


Abbildung 3.6: Zoom Scan des Clusters $[C_2A]^+$ von a) $[C_4MIM][SCN]$ in Wasser, b) $[C_2MIM][EtSO_4]$ in Wasser.

Beispielhaft werden die Ergebnisse für das $[C_4MIM][SCN]$ aus Abbildung 3.7 diskutiert. Im vorliegenden Beispiel wurde die ionische Flüssigkeit gelöst in vier verschiedenen Lösungsmitteln im Positivmodus vermessen.

Bereits im Falle des Lösungsmittels Wasser (Abbildung 3.7a) zeigt sich ein überraschendes Resultat. Die Signalintensität für das Einzelkation C^+ ist für die 10^{-4} mol/L Lösung erwartungsgemäß am geringsten. Allerdings wurde für das gleiche Molekül in der 10^{-2} mol/L Lösung eine höhere Intensität bestimmt als in der 10^{-1} mol/L Lösung.

Im Falle des kleinsten Clusters $[C_2A]^+$ ist die Intensität des Signals in der 10^{-4} mol/L Lösung wiederum am geringsten. Auch ist sie kleiner als die des Einzelkations in einer Lösung mit gleicher Konzentration. Für den betrachteten Cluster wurden in den 10^{-2} mol/L und 10^{-1} mol/L Lösungen jeweils ähnliche Intensitäten bestimmt. Diese sind in beiden Fällen höher als die des Einzelkations. Größere Cluster (ab $[C_3A_2]^+$) können in der 10^{-4} mol/L Lösung nicht mehr nachgewiesen werden. Die Intensitäten sind für die beiden höheren Konzentrationen für die größeren Cluster ebenfalls wieder ähnlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Konzentrationssteigerung von 10^{-4} mol/L auf 10^{-2} mol/L eine kritische Grenze überschritten wird. Durch eine höhere Teilchenzahl steigt auch der Grad der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die Clusterbildung wird begünstigt. Das Maximum der Signalintensität liegt für die 10^{-4} mol/L Lösung bei den Einzelkationen C^+ , für die 10^{-2} mol/L und die 10^{-1} mol/L Lösung hingegen beim kleinsten Cluster $[C_2A]^+$. Der Intensitätsvergleich für die beiden höheren Konzentrationen überrascht. Die Intensitäten sind bei den kleineren Clustern für die 10^{-2} mol/L Lösung größer als für die höher konzentrierte. Es sollte allerdings beachtet werden, dass bei den durchgeführten Messungen nur Clustermolmassen bis 2000 g/mol erfasst werden konnten. Die maximale Clustergröße und genaue Clusterverteilung konnte speziell für die höchste Konzentration nicht bestimmt werden. Somit können mögliche Unterschiede zwischen beiden Konzentrationen bei höheren Molmassen nicht festgestellt werden. Berücksichtigt werden muss weiterhin, dass mit steigender Konzentration die Viskosität der Lösung zunimmt. Dies erschwert möglicherweise die Versprühung im ESI-Interface und damit die Ver-

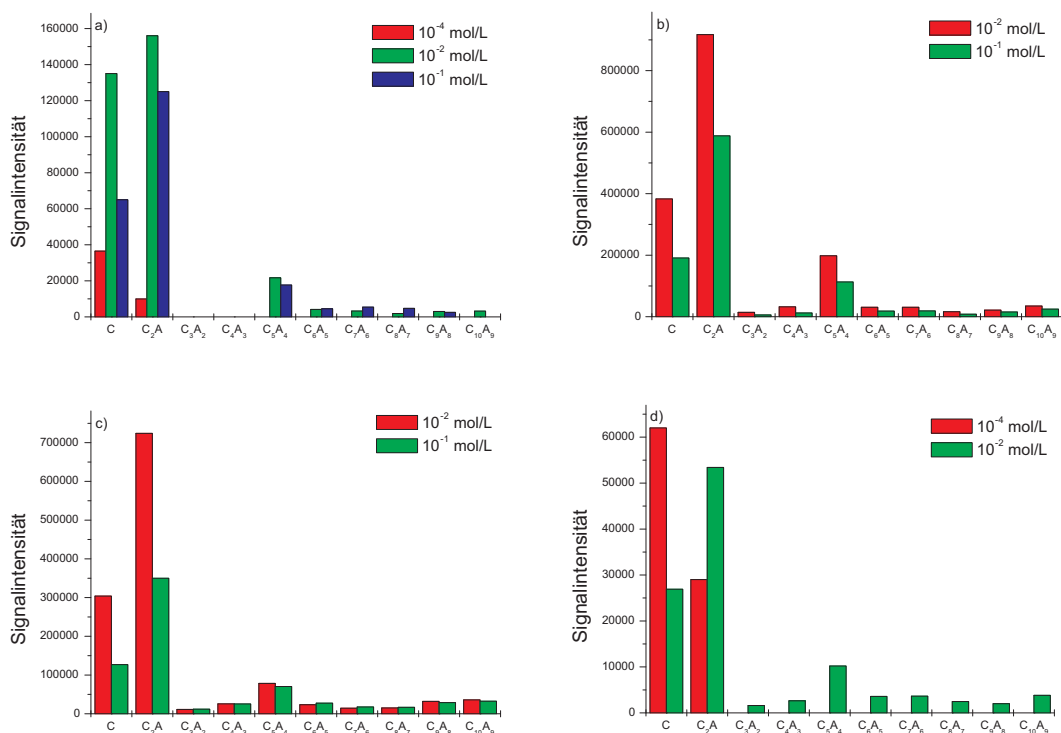


Abbildung 3.7: Clusterverteilung in Abhängigkeit von der Konzentration am Beispiel des $[C_4MIM][SCN]$ gelöst in a) Wasser, b) Methanol, c) 2-Propanol, d) Ethylacetat.

dampfung der Lösung.

Für die Lösungen in Methanol (Abbildung 3.7b) und 2-Propanol (Abbildung 3.7c) ergibt sich ein ähnliches Bild wie für die wässrigen Lösungen. Wiederum weist bei den Kationen und kleineren Clustern die 10^{-2} mol/L Lösung die höheren Intensitäten auf im Vergleich zur 10^{-1} mol/L Lösung. Für alle folgenden Cluster sind die Intensitäten erneut ähnlich. Die Spektren für die Analysen der 10^{-4} mol/L Lösungen konnten nicht sinnvoll ausgewertet werden.

Besonders deutlich sind die ungewöhnlichen Intensitätsverhältnisse im Falle der Ethylacetatlösungen (siehe Abbildung 3.7d). Das Signal für das Einzelkation der 10^{-4} mol/L Lösung ist doppelt so hoch im Vergleich zum Signal der 10^{-2} mol/L Lösung. Bereits beim kleinsten Cluster kehrt sich das Verhältnis um. Größere Cluster sind in der 10^{-4} mol/L Lösung nicht nachweisbar. Hier ist besonders zu erkennen, dass bei steigender Konzentration ionischer Flüssigkeit die Menge kleinerer Verbindungen zu Gunsten der größeren abnimmt. Das Ethylacetat hat einen besonders positiven Einfluss auf die Clusterbildung. Eine Konzentration von 10^{-1} mol/L $[C_4MIM][SCN]$ in Ethylacetat bildet keine stabile Lösung. Ein weiterer Vergleich ist damit nicht möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei größerer Konzentrationen ioni-

scher Flüssigkeit in der Lösung größere Cluster gebildet werden. Ähnliche Abhängigkeiten ergeben sich ebenfalls für die ionischen Flüssigkeiten ($[C_2MIM][EtSO_4]$, $[C_2MIM][NTf_2]$, $[C_4MIM][NTf_2]$, $[C_4MIM][BF_4]$). Je stärker ein Lösungsmittel die Clusterbildung unterstützt, umso deutlicher weichen Signalintensität und Konzentration der ionischen Flüssigkeit von einer gleichgerichteten Entwicklung ab. Erwähnt werden sollte im Rahmen dieser Diskussionen auch, dass unterschiedlich große Cluster auch unterschiedlich hohe Ionisierungsenergien aufweisen können. Mit steigender Clustergröße sollte sich dieser Effekt allerdings immer stärker verringern.

3.1.3 Abhängigkeit der Clusterbildung vom Lösungsmittel

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Größe und Verteilung der in Lösung gemessenen Cluster der ionischen Flüssigkeit soll hier am Beispiel des $[C_2MIM][EtSO_4]$ verdeutlicht werden. Eine Abhängigkeit der Clustergröße vom gewählten Lösungsmittel ist erkennbar. Die Unterschiede sind allerdings nicht so stark ausgeprägt, wie zu Beginn der Messreihe erwartet. Die Diagramme in Abbildung 3.8 zeigen die Clusterverteilungen für das $[C_2MIM][EtSO_4]$ in vier verschiedenen Lösungsmitteln. Zusätzlich wurden für eine Konzentration die Ergebnisse aller Lösungsmittel in einem Diagramm zusammengefasst (Abbildung 3.9). Gleich ist für alle Lösungsmittel, dass der kleinste Cluster $[C_2A]^+$ auch gleichzeitig der häufigste ist. Aufgrund des weiten Meßbereiches von 2000 amu konnte das Kation $[C_2MIM]^+$ mit einer molaren Masse von 111,1 g/mol nicht gleichzeitig detektiert werden. Ziel war hier allerdings die Erfassung eines möglichst großen Clusterbereiches. Zusatzmessungen für das Kation selbst werden für eine andere ionische Flüssigkeit diskutiert.

Mit wachsender Clustergröße ergeben sich Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln bezüglich der Clusterverteilung. Im Falle des Wassers als Lösungsmittel zeigt sich eine fast exponentielle Abnahme der Clusterhäufigkeit mit steigender molarer Masse. Das Wasser unterstützt folglich die Bildung größerer Addukte nicht. Anders verhält es sich im Falle des Methanols. Vom $[C_2A]^+$ zum $[C_3A_2]^+$ kommt es zu einem starken Intensitätsabfall. Im weiteren Verlauf steigt sie unter Ausbildung eines Maximums bei $[C_6A_5]^+$ an. Im 2-Propanol ist ein derartiges Maximum nicht ausgeprägt. Nach dem ersten Intensitätsabfall kommt es zu einem kontinuierlichen leichten Ansteigen der Intensität für höhere Cluster. Das Chloroform unterstützt ähnlich wie das Wasser die Ausbildung höherer Cluster nicht. Hier kommt es nach dem kleinsten Cluster $[C_2A]^+$ zu einem abrupten Intensitätsabfall. Die Menge höherer Cluster verbleibt auf einem sehr geringen Niveau. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bildung größerer Cluster in diesem Beispiel am stärksten durch das Methanol begünstigt wird. In den Lösungen in Wasser beziehungsweise Chloroform kommt es kaum zur Ausbildung von Addukten.

Deutlicher sind die Unterschiede in der Clusterbildung zwischen den Lösungsmitteln bei Messungen der Anionen erkennbar. Als Beispiel wurde das $[C_4MIM][SCN]$ gewählt (siehe Abbildung 3.10). Im allgemeinen ergeben sich bei Messungen im Negativmodus bessere Darstellungen der Cluster obwohl die Intensitäten geringer

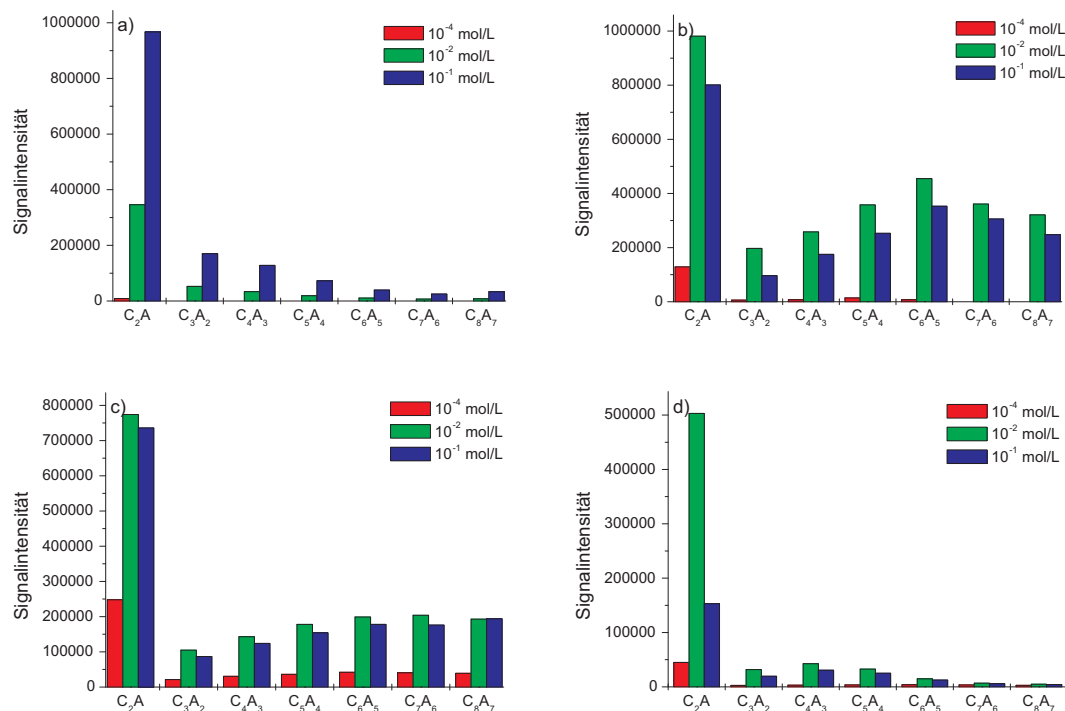


Abbildung 3.8: Clusterverteilung (Kationen) des $[C_2MIM][EtSO_4]$ in a) Wasser, b) Methanol, c) 2-Propanol, d) Chloroform.

sind. Bei Verwendung des ESI ist die Bildung von Anionen komplizierter als die Bildung von Kationen. Dies erklärt die geringeren Intensitäten. Gleichzeitig verringert sich aber auch der störende Untergrund. Die Spektren werden klarer. Aufgrund der kleinen molaren Masse des Rhodanids als Anion kann dieses auch hier nicht im Spektrum detektiert werden.

Für alle vier Lösungsmittel wird ein Maximum für den Cluster mit der Zusammensetzung $[C_2A_3]^-$ erhalten. Im Falle des Wassers ist auch für das $[C_4MIM][SCN]$ keine Tendenz zur Ausbildung größerer Cluster zu erkennen. Das größte detektierbare Addukt hat die Zusammensetzung $[C_3A_4]^-$.

Anders beim Methanol - hier ist eine kontinuierliche Reihe im messbaren Bereich erkennbar. Die Ionenintensität nimmt ab $[C_3A_4]^-$ ab. Im Bereich der größten Cluster kommt es dann wieder zu einem leichten Anstieg. Anzunehmen ist, dass bei einem erweiterten Messbereich auch noch größere Cluster nachweisbar wären. Wie schon beim $[C_2MIM][EtSO_4]$ ähneln sich auch hier die Spektren für die methanolische und die Lösung in 2-Propanol. Mit dem Cluster $[C_3A_4]^-$ sinken für die Lösung in 2-Propanol die Intensitäten, um dann für die Cluster am oberen Ende des Messbereiches wieder zu steigen.

Deutlich unterscheiden sich die Resultate für die Lösungen in Ethylacetat. Der

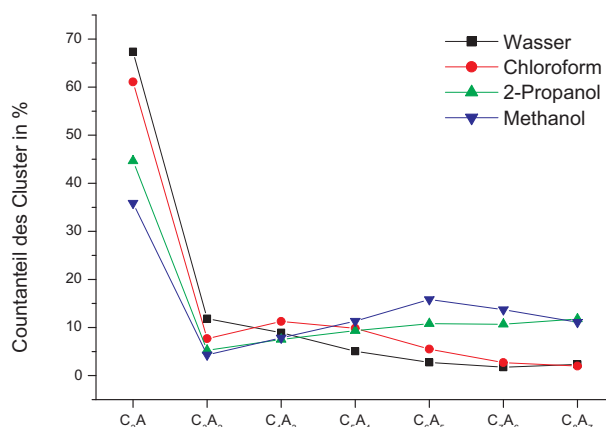


Abbildung 3.9: Prozentuale Clusterverteilung (Kationen) in 10^{-1} mol/L Lösungen von $[C_2MIM][EtSO_4]$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	E_T^N	α	β	π^*
Wasser	1,000	1,17	(0,18)	1,09
Methanol	0,762	0,93	(0,62)	0,60
2 - Propanol	0,546	0,76	(0,95)	0,48
Chloroform	0,259	(0,44)	0,00	0,58
Ethylacetat	0,228	0,00	0,45	0,55

Tabelle 3.3: Werte zweier verschiedener Polaritätsskalen zur Charakterisierung von Lösungsmitteln: E_T^N -Werte [58], Kamlet-Taft-Parameter α , β , π^* . [59]

kleinste nachweisbare Cluster $[CA_2]^-$ bildet sich in dem vergleichsweise unpolaren Lösungsmittel kaum. Zu erkennen ist auch hier das Maximum für $[C_2A_3]^-$. Danach kommt es nur zu einem geringen Intensitätsabfall. Das Niveau bleibt für alle weiteren Cluster hoch. Das Ethylacetat ist von den hier verwendeten Lösungsmitteln dasjenige, welches die Adduktbildung am stärksten unterstützt. Wasser und Chloroform begünstigen die Clusterbildung dagegen kaum.

Die Erklärung dieser Ergebnisse muss im Bereich der Lösungsmittelpolaritäten gesucht werden. Je unpolarer das Lösungsmittel ist, umso größer sind die zu erwartenden Cluster. Wie in einem Artikel von C. Reichardt beschrieben, wird die Polarität eines Lösungsmittels durch dessen Solvationsverhalten bestimmt. Dieses hängt wiederum vom Wirken zwischenmolekularer Kräfte (Coulomb-, Richt-, Induktions-, Dispersions- und Ladungsübertragungskräfte) zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ab.[60] Der Begriff Polarität ist somit sehr weit gefasst und beinhaltet eine große Anzahl an Wechselwirkungen. Zwei gängige Systeme zur quantitativen Erfassung der Lösungsmittelpolarität sind die E_T -Werte sowie die Kamlet-Taft-

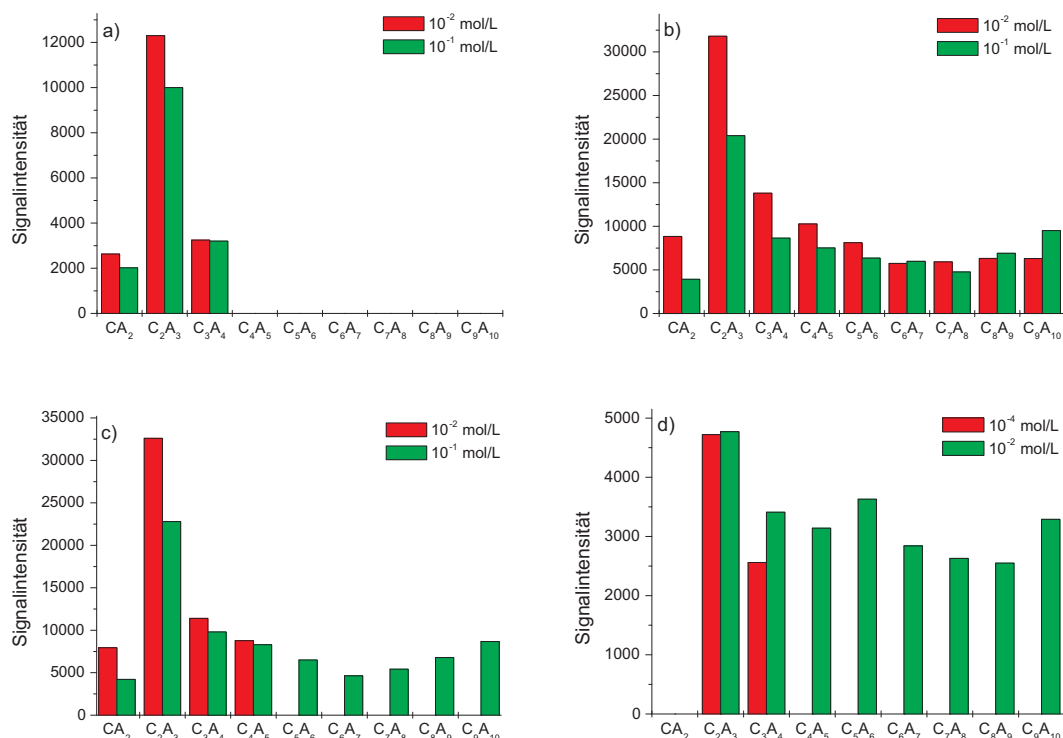


Abbildung 3.10: Clusterverteilung (Anionen) des $[C_4MIM][SCN]$ in a) Wasser, b) Methanol, c) 2-Propanol, d) Ethylacetat.

Parameter α , β und π^* . Alle Werte werden aus dem Maß der Verschiebungen solvatochromer Banden eines Testfarbstoffes in Absorptionsspektren bestimmt. Diese Verschiebungen sind Folge der Lösungsmiteleinflüsse auf den Testfarbstoff. In Tabelle 3.3 sind die Werte für die hier genutzten Lösungsmittel zusammengestellt. Bei den aufgeführten Kamlet-Taft-Parametern charakterisiert der α -Wert die Wasserstoffbrückenbindungsdonorfähigkeit (HBD, hydrogen-bond donor) des Lösungsmittels. Gemeint ist damit die Fähigkeit des Lösungsmittels, ein Proton für eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem zu lösenden Stoff zur Verfügung zu stellen. β ist ein Maß für die Wasserstoffbrückenbindungsakzeptorfähigkeit (HBA, hydrogen-bond acceptor) des Lösungsmittels. Betrachtet wird die Möglichkeit der Protonenanlagerung an das Lösungsmittel beziehungsweise die Verfügbarkeit eines freien Elektronenpaares. π^* verdeutlicht die Polarisierbarkeit. Dieser Wert steht für die Fähigkeit des Lösungsmittels, eine Ladung oder einen Dipol zu stabilisieren.[59]

Die Messergebnisse aus den Abbildungen 3.8 und 3.10 zusammenfassend resultiert folgende Tendenz hinsichtlich der Unterstützung zur Clusterbildung: $Wasser \leq Chloroform < 2-Propanol \leq Methanol < Ethylacetat$. Es ergibt sich bei dieser Reihenfolge keine komplette Übereinstimmung mit einem der aufgeführten Parame-

ter. Die größten Gemeinsamkeiten finden sich bei den E_T^N - sowie bei den α -Werten. Das Wasser mit den größten Werten für die beiden genannten Parameter unterstützt die Clusterbildung am wenigsten. In Ethylacetat, dem Lösungsmittel mit den kleinsten Parameterwerten, entstehen die größten Addukte. Bezogen sowohl auf die Parameterwerte als auch auf die Clustergröße ordnen sich die Alkohole dazwischen ein. Allerdings wäre diesem System entsprechend für die Lösungen in 2-Propanol eine größere Clusterbildungstendenz zu erwarten gewesen als in den methanolischen Lösungen. Die Ergebnisse für das Chloroform sollen weiter unten diskutiert werden.

Zusammenhänge zwischen Lösungsmittelpolarität und Clusterbildung sind durchaus erkennbar. Für weiterführende Aussagen spiegeln die E_T^N -Werte jedoch eine zu große Menge an Wechselwirkungen wider. Die α -Werte hingegen sind ein direktes Maß für die Wasserstoffbrückendonorfähigkeit des Lösungsmittels. Im Mittelpunkt stehen die Wechselwirkungen eines möglichst aziden Protons des Lösungsmittels mit dem Anion der ionischen Flüssigkeit. Diese Wechselwirkungen sind entscheidend, um das Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeit aufzubrechen. Je kleiner der Wert für α ist, desto geringer ist die Wasserstoffbrückenbindungsdonorfähigkeit und desto größer sind auch die zu beobachtenden Cluster. In Ethylacetat, dem Lösungsmittel mit dem kleinsten α -Wert, werden die größten Cluster gefunden. Im Wasser - mit dem größten α -Wert - wird dagegen kaum Clusterbildung beobachtet. Der Einfluss auf das Wasserstoffbrückennetzwerk innerhalb der ionischen Flüssigkeit durch das Wasser ist in der Lösung maximal.

Im Falle der Alkohole könnten die Abweichungen der Clusterbildungstendenz von der Parameterentwicklung sterisch begründet sein. Das kleine Methanol mit seiner unverzweigten Struktur kann eventuell leichter in ein größeres Netzwerk eingelagert werden als das 2-Propanolmolekül. Auch hier muss wieder erwähnt werden, dass nur in einem Massebereich bis 2000 amu gemessen werden konnte. Ein Vergleich noch größerer Cluster könnte ein anderes Bild ergeben.

Entsprechend seines E_T^N -Wertes ist die Polarität des Chloroforms im Bereich des Ethylacetates zu suchen. Die Tendenz zur Ausbildung größerer Cluster ist aber sehr gering und liegt eher im Bereich des Wassers. Der α -Wert ist zwischen dem des Ethylacetates und dem des 2-Propanols einzuordnen. Er wird für Chloroform nur unter Vorbehalt angegeben. Im Chloroform ist das Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden. Die Verbindung enthält keine Wasserstoffbrückendoneinheit. Im Falle des Chloroforms erfolgt die Aufspaltung des Wasserstoffbrückennetzwerkes also nicht durch Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Anion. Hier sind vielmehr die Interaktionen zwischen dem Chlor des Lösungsmittels und dem Kation der ionischen Flüssigkeit entscheidend. Es kommt trotz geringer Lösungsmittelpolarität zu einer effektiven Störung des Wasserstoffbrückennetzwerkes zwischen Kation und Anion und der Bevorzugung kleiner Cluster. Die Untersuchungen zeigen, dass die Frage nach der Polarität und den Wechselwirkungen zwischen ionischer Flüssigkeit und Lösungsmittel sehr komplex ist.

3.1.4 „Magic number“-Cluster

In allen Spektren, die in den vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden, ist zu höheren Clustern hin ein starker Intensitätsabfall - meist ab $[C_3A_2]^+$ beziehungsweise $[C_2A_3]^-$ - zu beobachten. In den Spektren des $[C_4MIM][SCN]$ erscheint nach diesem Abfall allerdings ein einzelnes intensiveres Signal ausschließlich für den Cluster mit der Zusammensetzung $[C_5A_4]^+$. Dieses Signal, das einer molaren Masse von 928 g/mol entspricht, ist gut in den Diagrammen in Abbildung 3.7 auf Seite 32 zu erkennen. Ein ähnliches Phänomen, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägt, findet sich in den Spektren des $[C_4MIM][BF_4]$ ebenfalls bei der Clustergröße $[C_5A_4]^+$. Diese Beobachtungen lassen sich mit dem Begriff „magic number“ erklären. Er beschreibt eine Clustergröße mit besonderer Stabilität und ist der Nuklearphysik entlehnt. Ein Cluster mit dieser speziellen Größe weist eine besonders stabile geometrische Struktur und damit sehr hohe Bindungsenergien auf.[61] „Magic number“-Cluster können durch einen Skalierungsfaktor der Form $I_n^2/[I_{(n-1)} * I_{(n+1)}]$ graphisch verdeutlicht werden.[62] Hierbei ist I_n die Intensität des betrachteten Clusters, $I_{(n-1)}$ die des Vorgängerclusters und $I_{(n+1)}$ die des nächst größeren Clusters. Mit diesem Faktor wird die Intensität des betrachteten Clusters mit den Intensitäten der ihn umgebenden Cluster ins Verhältnis gesetzt. Ergibt sich ein Faktor von 1, sind die Signale alle drei gleich groß. Ist der Betrag kleiner 1, ist die Intensität des Clusters von Interesse kleiner als die der umgebenden. Bei einem Wert größer 1 ist er dominant. Aufgetragen sind diese Werte in Abbildung 3.11. Für das $[C_4MIM][SCN]$ ist dieser Faktor mit rund 10 (2-Propanol und Ethylacetat) beziehungsweise rund 45 (Methanol) deutlich größer eins. Der Cluster mit der Zusammensetzung $[C_5A_4]^+$ zeigt demzufolge eine deutlich höhere Stabilität als seine Nachbarcluster.

Im Falle des $[C_4MIM][BF_4]$ ist die Stabilität dieses Clusters im Vergleich zu den umgebenden nur leicht erhöht. Der Faktor weist Werte zwischen 2,5 und 5,0 je nach Lösungsmittel auf.(siehe Abbildung 3.11) Gozzo *et al.* beobachteten für das $[C_4MIM][BF_4]$ eine „magic number“ für genau den gleichen Cluster.[63] Hogan *et al.* beschrieben ebenfalls einen besonders stabilen Cluster der Größe $[C_5A_4]^+$ für das $[C_2MIM][BF_4]$. [64]

Beide ionischen Flüssigkeiten weisen „magic number“-Cluster mit gleicher Zusammensetzung auf. Dies ist wahrscheinlich auf die Ähnlichkeit der Verbindungen zurückzuführen. Die Kationen beider Flüssigkeiten sind gleich, und die Anionen weisen im Vergleich zu den anderen genutzten ionischen Flüssigkeiten eine ähnliche Größe auf.

Für die anderen untersuchten ionischen Flüssigkeiten konnte keine „magic number“ beobachtet werden. Da die Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidverbindungen keine größeren Cluster bilden, ist auch kein größeres Addukt mit besonderer Stabilität zu erwarten. Das $[C_2MIM][EtSO_4]$ besitzt ein vergleichsweise voluminöses Anion. Somit ist möglich, dass ein entsprechendes Addukt überhaupt nicht oder nur mit einer Masse gebildet werden kann, die hier nicht detektierbar war.

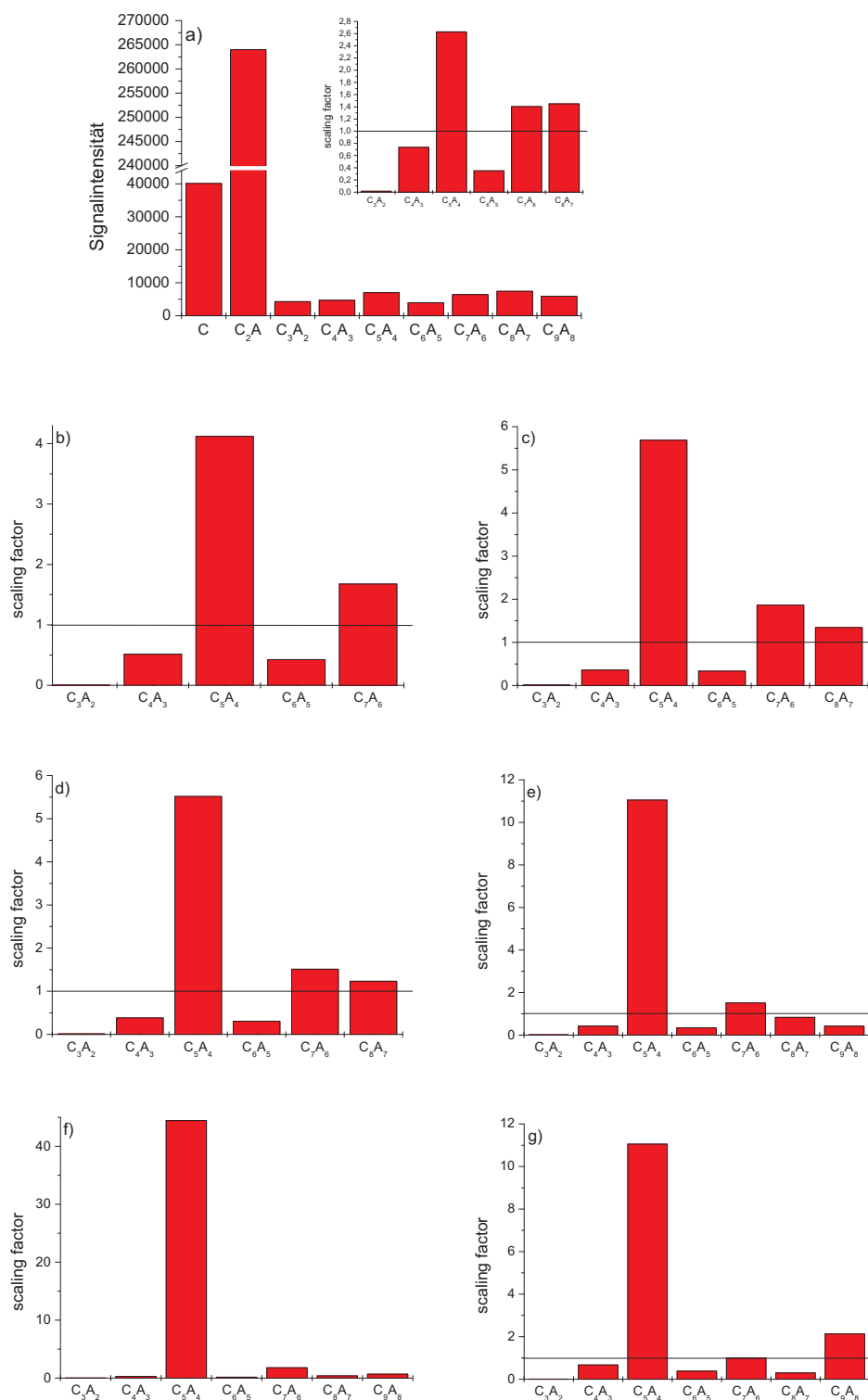


Abbildung 3.11: Skalierungsfaktor zur Bestimmung der „magic number“ a) 10⁻¹ mol/L [C₄MIM][BF₄] in Ethylacetat, b) 10⁻¹ mol/L [C₄MIM][BF₄] in Wasser, c) 10⁻¹ mol/L [C₄MIM][BF₄] in Methanol, d) 10⁻¹ mol/L [C₄MIM][BF₄] in 2-Propanol, e) 10⁻² mol/L [C₄MIM][SCN] in Ethylacetat, f) 10⁻² mol/L [C₄MIM][SCN] in Methanol, g) 10⁻² mol/L [C₄MIM][SCN] in 2-Propanol.

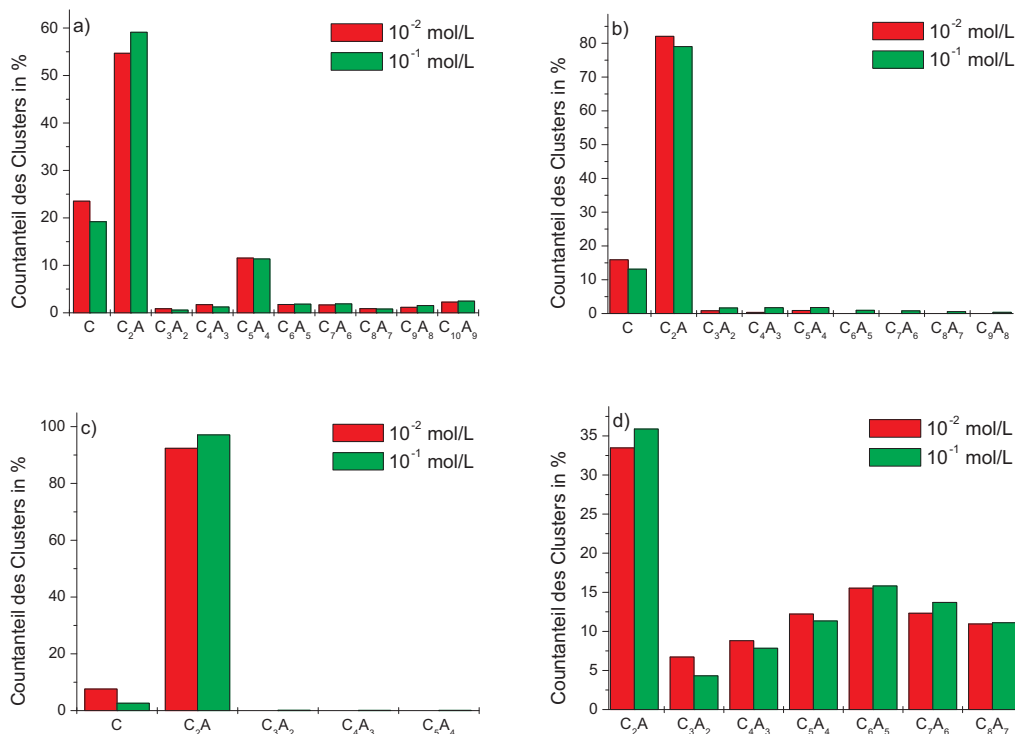


Abbildung 3.12: Prozentuale Clusterverteilung in Methanol (Positivmodus) von a) [C₄MIM][SCN], b) [C₄MIM][BF₄], c) [C₄MIM][NTf₂], d) [C₂MIM][EtSO₄].

3.1.5 Abhängigkeit der Clusterbildung von der ionischen Flüssigkeit

Für den Vergleich der Clusterbildung verschiedener ionischer Flüssigkeiten unter Beibehaltung des Lösungsmittels ist eine Auswertung unter Nutzung einer prozentbasierten Intensitätsskala zu bevorzugen. Aufgrund unterschiedlicher Analysezeiträume können die gerätespezifischen Voraussetzungen (Tuning des Massenspektrometers) variieren. Üblicherweise wird, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen besser abschätzen zu können, der Analytlösung ein interner Standard zugesetzt. Dies ist im vorliegenden Fall nicht möglich. Wie das Lösungsmittel hätte auch der interne Standard Einfluss auf die Clusterbildung der ionischen Flüssigkeit. Deshalb wurde für jeden Einzelcluster sein prozentualer Anteil an der Gesamtclustermenge bestimmt. Diese Werte können miteinander verglichen werden.

In Abbildung 3.12 werden die in Lösung vorliegenden prozentualen Clusteranteile für vier verschiedene ionischen Flüssigkeiten verglichen. Diese sind gelöst in Methanol und im Positivmodus gemessen. Die vier Verteilungen zeigen klare Unterschiede, besonders im Anteil größerer Cluster. Gleich ist bei allen ionischen Flüssigkeiten die Dominanz des kleinsten Clusters [C₂A]⁺. Dem folgt prozentual die Menge des Ein-

zelkations. Für das $[C_2MIM][EtSO_4]$ konnte das Einzelkation allerdings aufgrund der geringen Molmasse im Übersichtsspektrum nicht bestimmt werden.

Qualitativ ergibt sich die folgende Reihenfolge bezüglich der Anteile größerer Cluster $P([C_2MIM][EtSO_4]) > P([C_4MIM][SCN]) > P([C_4MIM][BF_4]) > P([C_4MIM][NTf_2])$. Betrachtet werden die Addukte $[C_3A_2]^+$ und größer. Im Falle des $[C_4MIM][NTf_2]$ sind in Methanol keine Anteile größerer Cluster erkennbar. Beim $[C_4MIM][SCN]$ und $[C_4MIM][BF_4]$ gibt es geringe Anteile. Hingegen sind die Anteile größerer Cluster beim $[C_2MIM][EtSO_4]$ stark ausgeprägt. Es sei jedoch darauf hingewiesen werden, dass im $[C_2MIM][EtSO_4]$ ein Kation mit kürzer substituierter Alkylkette vorliegt. Somit ist ein Vergleich mit den butylbasierten Verbindungen nur bedingt zulässig. Wie nachfolgend genauer diskutiert, steigt auch die Neigung zur Adduktbildung mit sinkender Kettenlänge. Das Messergebnis für diese ionische Flüssigkeit soll aufgrund der sehr intensiven Clusterbildung gezeigt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die Clusterbildung Folge der Ausbildung von Wasserstoffbrückennetzwerken. Bei gleichbleibendem Lösungsmittel ist die Stabilität wesentlich von den Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften des gewählten Anions abhängig. Ausdruck für diese Eigenschaft ist der β -Wert der Kamlet-Taft-Parameter. Tabelle 3.4 fasst die β -Werte der betrachteten Salze zusammen.[65] Für die drei verglichenen ionischen Flüssigkeiten hat die Rhodanidverbindung den größten und das Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidsalz den kleinsten β -Wert. Ein höherer β -Wert ist Ausdruck steigender Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften und damit stabilerer Netzwerke innerhalb der ionischen Flüssigkeit. Dies führt zu zunehmender Stabilität für größere Addukte. Ein Vergleich der ermittelten Abstufungen in der Adduktbildungstendenz ($P([C_2MIM][EtSO_4]) > P([C_4MIM][SCN]) > P([C_4MIM][BF_4]) > P([C_4MIM][NTf_2])$) mit den β -Werten lässt eine klare Korrelation erkennen. Wie zu erwarten, zeigen die ionischen Flüssigkeiten mit den größten β -Werten auch die ausgeprägteste Clusterbildung. Leider konnte in der Literatur kein β -Wert für das $[C_2MIM][EtSO_4]$ gefunden werden. Deshalb wird in der Tabelle zur groben Orientierung der β -Wert des $[C_4MIM][MeSO_4]$ und des $[C_4MIM][OcSO_4]$ mit aufgeführt. Der Wert für das entsprechende Ethylsulfatsalz sollte dann dazwischen liegen. Beide Werte sind mit 0,75 und 0,77 höher als der des Rhodanidsalzes. Wird dann noch das stärker clusterunterstützende Kation berücksichtigt, erklärt sich die starke Adduktbildung des $[C_2MIM][EtSO_4]$.

Aus den Messungen ist ein eindeutiger Zusammenhang der Clusterbildung von der gewählten ionischen Flüssigkeit erkennbar. Dieser kann direkt mit dem Kamlet-Taft-Parameter für das Wasserstoffbrückenakzeptorverhalten β korreliert werden. Die beschriebene Korrelation findet sich auch im folgenden Beispiel wieder. Es wurden die gleichen ionischen Flüssigkeiten gelöst in 2-Propanol im Negativmodus vermessen. Abbildung 3.13 a) zeigt die Clusterverteilung für die ionischen Flüssigkeiten mit butylsubstituiertem Kation. Wiederum sind zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den Clusterverteilungen erkennbar. Die ionischen Flüssigkeiten mit Rhodanid beziehungsweise Tetrafluoroborat als Anion zeigen hier aber ein sehr ähnli-

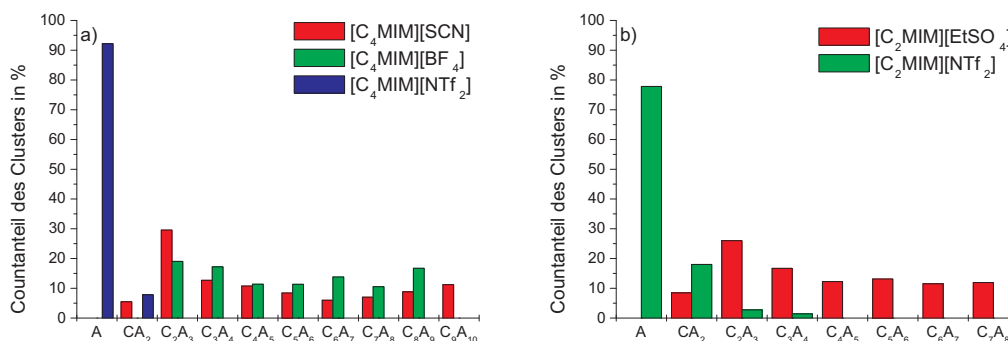


Abbildung 3.13: Prozentuale Clusterverteilung (Negativmodus) in Abhängigkeit vom Substituenten am Kation; 10^{-1} mol/L Lösungen in 2-Propanol von a) butylsubstituierten Kationen, b) ethylsubstituierten Kationen.

Verbindung	β
$[C_4MIM][OcSO_4]$	0,77
$[C_4MIM][MeSO_4]$	0,75
$[C_4MIM][SCN]$	0,71
$[C_4MIM][BF_4]$	0,55
$[C_4MIM][NTf_2]$	0,42

Tabelle 3.4: β -Werte für ausgewählte ionische Flüssigkeiten mit dem $[C_4MIM]$ -Kation.[65]

ches Clusterbildungsverhalten. Deutlich geringer ist die Tendenz zur Clusterbildung erneut bei der Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidverbindung. Das gleiche Muster ist auch beim Vergleich der beiden ethylsubstituierten Salze in Abbildung 3.13 b) zu erkennen. Im Falle des Ethylsulfatanions sind wesentlich mehr Cluster detektierbar als für das Bis(trifluoromethylsulfonyl)imidion.

Einen deutlichen Einfluss hat, wie bereits angedeutet, ebenso die Wahl des Kations auf das Clusterbildungsverhalten. In Abbildung 3.14 werden die Unterschiede in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge des Kations dargestellt. Es handelt sich um das $[C_2MIM][NTf_2]$ sowie um das $[C_4MIM][NTf_2]$. Im Falle der ethylsubstituierten ionischen Flüssigkeit ist die Bildung größerer Cluster stärker ausgeprägt als im Falle der butylsubstituierten. Der Grad des Unterschiedes ist auch hier natürlich abhängig vom gewählten Lösungsmittel. In den Alkoholen haben die größten Addukte für das $[C_2MIM][NTf_2]$ in den dargestellten Beispielen die allgemeine Formel $[C_3A_4]^-$. Für das $[C_4MIM][NTf_2]$ wird maximal das $[CA_2]^-$ nachgewiesen. Im unpolaren Ethylacetat dagegen findet man auch beim $[C_4MIM][NTf_2]$ Cluster größer als $[CA_2]^-$. Es ist jedoch eindeutig zu erkennen, dass hier mit steigender Kettenlänge die Größe der gebildeten Cluster abnimmt. Ein Grund könnte in der

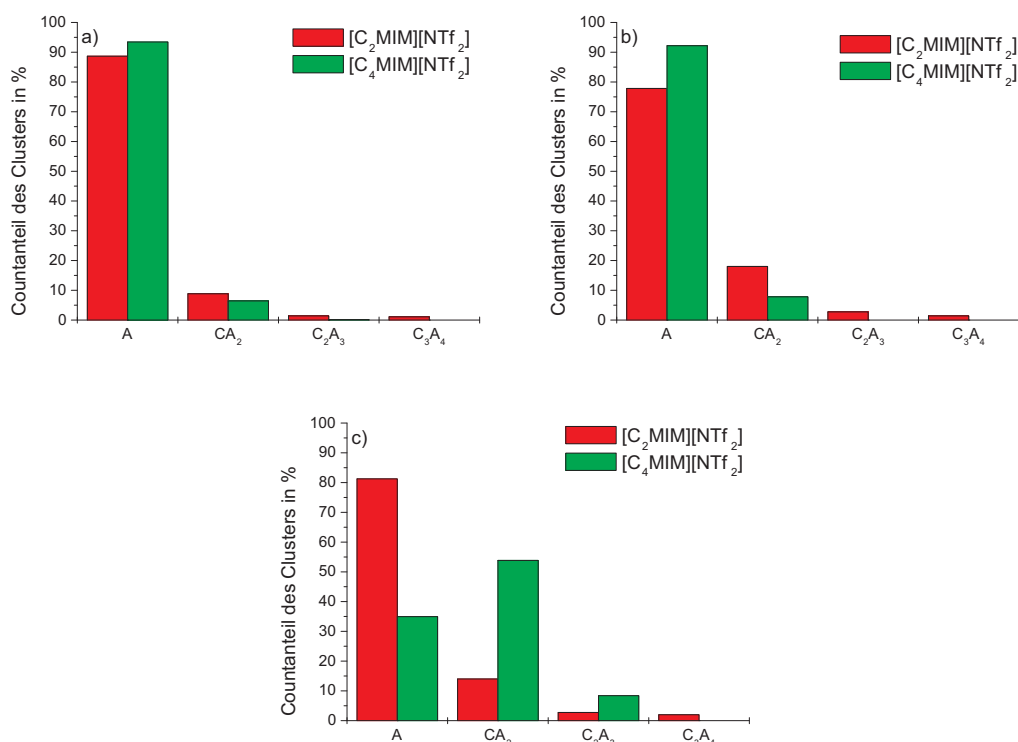


Abbildung 3.14: Prozentuale Clusterverteilung (Negativmodus) in Abhängigkeit vom Kation, 10^{-1} mol/L Lösungen in a) Methanol, b) 2-Propanol, c) Ethylacetat.

größeren sterischen Hinderung bei der Ionenanordnung im Clusterverband durch die längere Alkylkette liegen.

Mittels Massenspektrometrie konnte die Existenz von Clustern in Lösung ionischer Flüssigkeiten gezeigt werden. Die Zugehörigkeit der Signale zu den Verbindungen wurde mittels Fragmentierungsmessungen und Zoom Scans geführt. Die Clustergröße in Lösung ist abhängig von der Konzentration, dem Lösungsmittel und der gewählten ionischen Flüssigkeit.[66] Der jeweilige Einfluss auf das Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen den Ionen und die damit resultierende Clustergröße konnte mit den Kamlet-Taft-Parametern in Verbindung gebracht werden.

3.1.6 Elektrische Leitfähigkeit

Zu Beginn der massenspektrometrischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war die Existenz von Clustern noch umstritten. Mittels konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitsuntersuchungen konnten die Ergebnisse bestätigt werden. Dargestellt wird beispielhaft in Abbildung 3.15 die Veränderung der Leitfähigkeit des $[C_4MIM][BF_4]$ gelöst in Wasser. Mit steigender Konzentration der ionischen Flüssigkeit steigt auch die Leitfähigkeit stetig. Nach einem Maximum bei 2,88 mol/L fällt

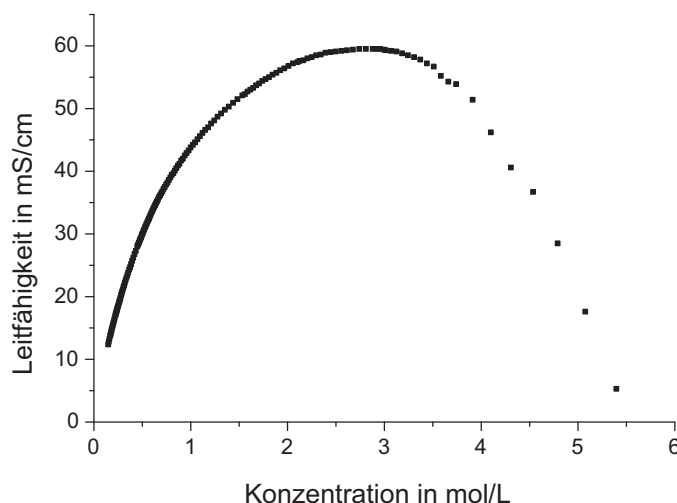


Abbildung 3.15: Leitfähigkeitsentwicklung des $[C_4MIM][BF_4]$ in Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration, $\vartheta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

diese mit weiterhin steigender Konzentration wieder ab. Diese Kurvenentwicklung lässt sich mit der Existenz von Clustern und deren Größenveränderung in Abhängigkeit von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit beschreiben. Eine vergleichbare Kurvenform findet sich auch für die konzentrationsabhängige Leitfähigkeitsentwicklung herkömmlicher Salze mit kleinen Ionen.[25]

Transporteigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit werden von der Geschwindigkeit der Ionenwanderung bestimmt. Die Leitfähigkeit hängt also entscheidend von der Anzahl und der Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Dominieren in einer ionischen Flüssigkeit mobile aber neutrale Ionenpaare, ist die Anzahl der verfügbaren Ladungsträger gering und damit auch die Leitfähigkeit.[6]

Angewandt auf die oben genannte Leitfähigkeitskurve kann dies folgendermaßen interpretiert werden: bei hohen Konzentrationen sind die Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit in Clustern gebunden. Die Addukte werden umso größer je höher die Konzentration ist. Dies kann bereits für geringere Konzentrationen in Abbildung 3.15 am Beispiel des $[C_4MIM][BF_4]$ erkannt werden. Mit der Größe der Cluster verringert sich deren Beweglichkeit. Die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt ab. Gleichzeitig sinkt auch die Zahl freier Ladungsträger. Beide Effekte führen nun zu einem Absinken der elektrischen Leitfähigkeit. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass mit steigendem Anteil an ionischer Flüssigkeit in der Lösung auch deren Viskosität steigt.

Der zuvor beschriebene Effekt ist Ursache für den Abfall der Leitfähigkeit nach Erreichen des Maximum. Der Grund für den Anstieg bis zum Maximum entspricht dem für alle Salze. Mit steigender Konzentration der ionischen Flüssigkeit steigt auch

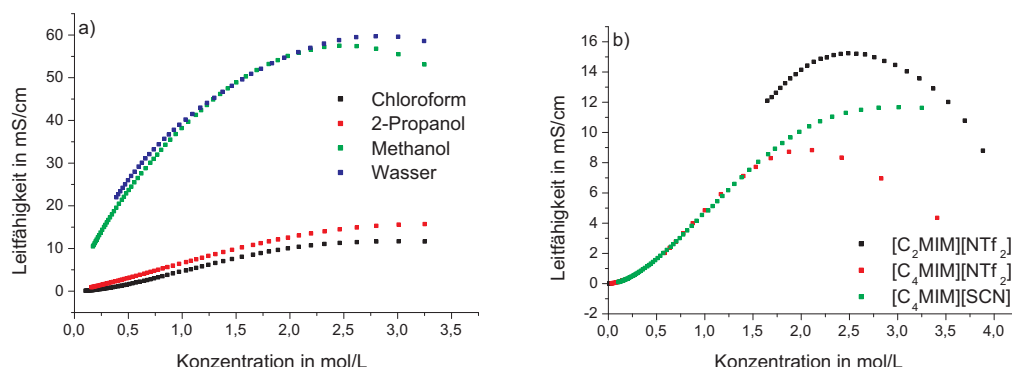


Abbildung 3.16: Vergleich der Leitfähigkeitsentwicklungen a) für die gelöste ionische Flüssigkeit $[C_4MIM][SCN]$ in verschiedenen Lösungsmitteln, b) für verschiedene ionische Flüssigkeiten gelöst in Chloroform, $\vartheta = 30^\circ\text{C}$.

die Anzahl freier Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit. Bis zum Maximum überwiegt dieser Effekt gegenüber dem der Clusterbildung. Die Leitfähigkeitskurve liegt mit ihrem Anstieg unter dem einer linearen Entwicklung zwischen Konzentration und elektrischer Leitfähigkeit. Grund hierfür ist ebenfalls die Clusterbildung. Die Abweichung von der Linearität wird mit steigender Clusterbildung immer größer. Zum Maximum hin flacht die Kurve immer stärker ab.

Im Folgenden werden elektrische Leitfähigkeiten einzelner ionischer Flüssigkeiten unter verschiedenen Gesichtspunkten verglichen. Ein direkter Vergleich mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen aus den massenspektrometrischen Messungen kann nicht gezogen werden. Bei den Leitfähigkeitsmessungen steht keine zusätzliche Spannungsquelle zur Ionisierung neutraler Ionenpaare beziehungsweise neutraler Ionencluster zur Verfügung.

In Abbildung 3.16 a) werden die Leitfähigkeiten und deren Entwicklungen mit der Konzentration für die ionische Flüssigkeit $[C_4MIM][SCN]$ in verschiedenen Lösungsmitteln abgebildet. Die Leitfähigkeiten unterscheiden sich bei gleicher Konzentration in den verschiedenen Lösungsmitteln. Jeweils ähnliche Leitfähigkeitskurven weisen die Lösungen in Wasser und Methanol beziehungsweise die in 2-Propanol und Chloroform auf. Entscheidend für die gemessene Leitfähigkeit ist das Vermögen des Lösungsmittels, die ionische Flüssigkeit zu solvatisieren und damit Ladungsträger zu schaffen, aber auch die Größe der Ladungsträger. Der Anteil des Lösungsmittels selbst an der Leitfähigkeit ist in allen Fällen vernachlässigbar.

Die Größe und Entwicklung der Leitfähigkeit ist auch von der ionischen Flüssigkeit abhängig. Einen Vergleich dreier ionischer Flüssigkeiten in Chloroform zeigt Abbildung 3.16 b). Das $[C_2MIM][NTf_2]$ weist die größte Leitfähigkeit der drei gewählten Substanzen auf. Grund hierfür könnte die größere Beweglichkeit des ethylsubstituierten Kations gegenüber dem größeren butylsubstituierten Kation der anderen

zwei ionischen Flüssigkeiten sein.

3.1.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Bildung von Clustern in Lösungen von ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe massenspektrometrischer Messungen belegt. Die Größe und Verteilung der gebildeten Cluster ist abhängig von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit, dem Lösungsmittel und der betrachteten ionischen Flüssigkeit. Mit steigender Konzentration der ionischen Flüssigkeit erhöht sich der Anteil und die Größe der Cluster. Die Tendenz der Clusterbildung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann mit dem Kamlet-Taft-Parameter α - einem Maß für die Wasserstoffbrückendonorfähigkeit des Lösungsmittels - beschrieben werden. Je größer der Wert für α ist, desto kleiner ist die Molmasse der entstehenden Cluster. Unterschiede in der Clusterbildung zwischen den ionischen Flüssigkeiten im gleichen Lösungsmittel können mit dem β -Wert der Anionen der ionischen Flüssigkeiten verdeutlicht werden. Mit steigender Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit der Anionen der ionischen Flüssigkeiten und somit größerem β -Wert erhöht sich die Größe der durchschnittlich gebildeten Cluster. Für das $[C_4MIM][SCN]$ und das $[C_4MIM][BF_4]$ wurden „magic number“-Cluster der Größe $[C_5A_4]^+$ bestimmt. Weiterhin konnte mittels Leitfähigkeitsmessungen die Frage nach der Existenz von Clustern in Lösung bekräftigt werden.

3.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der ITIES

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten der Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten $[C_2MIM][SCN]$ und $[C_4MIM][SCN]$ an der ITIES mittels Cyclovoltammetrie diskutiert. Um mittels der Cyclovoltammetrie an der ITIES detektierbar zu sein, muss eine Verbindung zwei Voraussetzungen erfüllen:[39]

- Die Verbindung muss eine Ladung tragen. Sie muss entweder ionisch sein oder im Medium ionisierbar.
- Die Verbindung muss relativ groß sein und eine gewisse lipophile Affinität aufweisen. Das heißt, dass die Verbindung in der Lage sein muss, auch im geladenen Zustand vollständig in die organische Phase überzutreten.

Beide Voraussetzungen erfüllen die Ionen der hier betrachteten ionischen Flüssigkeiten. Wie bereits im Kapitel 2.1.2 erwähnt, charakterisieren die Vorgänge an der ITIES keine Redox-Prozesse, sondern sind ein Maß für die Solvation des Analyten in beiden Phasen. Ursprüngliches Ziel war die Bestimmung der Clustergrößen und deren Verteilung im untersuchbaren Konzentrationsbereich.

Ein typisches Beispiel für ein Cyclovoltammogramm, wie es während der hier untersuchten Transferprozesse entsteht, ist in Abbildung 3.17 gezeigt. Es stellt den Fluss über die Grenzfläche in Abhängigkeit vom Potential dar. Als Hintergrund ist dabei das Cyclovoltammogramm für eine Messung an der Grenzfläche zwischen 1,2-Dichlorethan (Elektrolyt: Tetraheptylammoniumteträphenylborat) und Wasser (Elektrolyt: Lithiumchlorid) angegeben (schwarze Kurve in Abbildung 3.17 a). In der Hintergrundkurve ist im mittleren Teil zwischen -0,5 V und -0,2 V das Potentialfenster erkennbar. Nur in diesem Bereich ist eine Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten im vorliegenden System möglich. Hier ist der Fluss der Elektrolytionen sehr gering und führt lediglich zur Aufladung der Grenzfläche. Außerhalb dieses Bereiches steigt der Hintergrundfluss aufgrund der Übertritte der Elektrolytionen über die Grenzfläche stark an. Nach Zugabe eines Analyten - in diesem Fall der ionischen Flüssigkeit - erscheint im Bereich des Potentialfensters ein Signalpaar (rote Kurve in Abbildung 3.17 a). Während eines Scans im betrachteten Potentialbereich steigt der Stromfluss an, sobald das formale Transferpotential des untersuchten Ions erreicht wird. Dies ist Folge des Flusses von Ionen, die die Grenzfläche zwischen beiden Phasen überqueren. Bei weiterer Erhöhung des Potentials sinkt die Analytkonzentration in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche. Die Nachdiffusion von Analytionen aus der Bulkphase ist nicht schnell genug, um diese Verarmung auszugleichen. Ein Gleichgewicht, vorgegeben durch die NERNST-Gleichung, kann nicht aufrecht erhalten werden. Folglich sinkt die Stromstärke. Ein für Cyclovoltammogramme charakteristischer Peak entsteht.

Die Stromstärke wird am Peakende zwar sehr klein, geht allerdings nicht auf

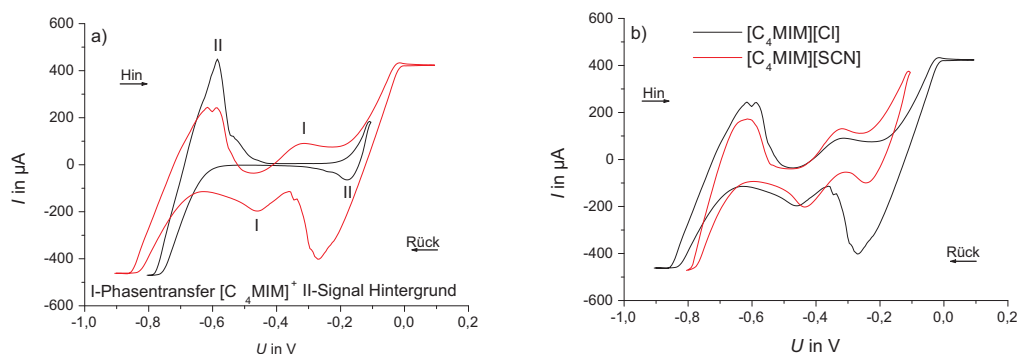


Abbildung 3.17: Beispielcyclovoltammogramme für a) $c[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Cl}]_{\text{aqu.}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\nu = 0,006 \text{ V/s}$, $\Delta_o^w \phi_{\text{Start}} = -0,8 \text{ V}$ bzw. $-0,9 \text{ V}$, b) $c[\text{IL}]_{\text{aqu.}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\nu = 0,006 \text{ V/s}$, $\Delta_o^w \phi_{\text{Start}} = -0,8 \text{ V}$ bzw. $-0,9 \text{ V}$.

Null zurück. Gleichzeitig nimmt die Stärke der Diffusionsschicht zu. Diese bestimmt den Fluss. Die Bulkkonzentration der wässrigen Phase bleibt während des gesamten Experiments quasi unverändert. Es sind also weiterhin Ionen vorhanden, die über die Grenzfläche treten können. Nach Umkehr der Scanrichtung läuft der beschriebene Vorgang in umgekehrter Richtung ab.

Ein dem aus Abbildung 3.17 a) vergleichbares Cyclovoltammogramm erhielten Quinn *et al.* Sie untersuchten den Übertritt des $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ über die Grenzfläche Wasser/1,2-Dichlorethan. Die ionische Flüssigkeit war in der organischen Phase gelöst. Versuche mit $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ blieben erfolglos.[44]

Die in den Cyclovoltammogrammen dargestellten IL-Signalepaare charakterisieren den Übergang des Kations der ionischen Flüssigkeit aus der wässrigen Phase über die Phasengrenze in die organische Phase und zurück. Der Vergleich zweier ionischer Flüssigkeiten mit demselben Kation in Abbildung 3.17 b) zeigt ein Peakpaar bei jeweils dem gleichen Transferpotential. Die beiden anderen im Cyclovoltammogramm erkennbaren Signale sind wieder Folge von Übertrittsvorgängen des Elektrolyten. Eine eindeutige Zuordnung der IL-Peaks zum Übertritt des Kations aus der wässrigen in die organische Phase ($w \rightarrow o$) beziehungsweise umgekehrt ($o \rightarrow w$) zum Vorwärts- beziehungsweise Rückwärtspeak ist mit der gewählten Messanordnung nicht möglich. Hierfür wäre zum Beispiel die Realisierung der Grenzfläche an der Spitze einer Mikropipette nötig. Die ITIES an einer Mikropipette zeichnet sich durch ein asymmetrisches Diffusionssystem aus (linear innerhalb der Pipette, sphärisch außerhalb). Dadurch ergeben sich für die Grenzflächenübergänge verschiedene Peakformen.[44] In der hier gewählten Zelle ist die Grenzfläche quasi planar und die Diffusion damit beidseitig linear zur Grenzfläche hin. Daher ergeben sich, wie Abbildung 3.17 zeigt, gleichförmige Peaks für beide Durchtrittsvorgänge.

Der eigentliche Phasenübertritt besteht aus verschiedenen Teilvorgängen. Liegt das Analyt ursprünglich in der wässrigen Phase gelöst vor, wird zuerst die Hy-

$c/10^{-4}\text{mol/L}$	0,006 V/s		0,01 V/s		0,03 V/s	
	aq.	org.	aq.	org.	aq.	org.
1	-0,36	-0,41	-0,36	-0,42	-0,36	-0,41
3	-0,40	-0,41	-0,39	-0,42	-0,40	-0,39
5	-0,35	-0,38	-0,36	-0,38	-0,36	-0,38
7	-0,4	-0,42	-0,4	-0,41	-0,39	-0,42

Tabelle 3.5: Vergleich der Halbwellenpotentiale (in mV) bei Vorlage des $[C_4MIM][SCN]$ in verschiedenen Phasen (aq.=wässrige Phase, org.=organische Phase).

drathülle mehr oder weniger vollständig abgespalten. Danach erfolgt der eigentliche Übergangsschritt. Eine anschließende Solvation in der organischen Phase ist aufgrund der gewählten Scangeschwindigkeiten nicht zu erwarten. Zu schnell wird das Ion wieder zurück in die wässrige Phase gezwungen. Ein Übergang in die organische Bulkphase ist hier nicht anzunehmen. Der Ab- und Aufbau der Solvathüllen ist der limitierende Schritt des Ionentransportes.

Ursprünglich wurde aufgrund unterschiedlicher Clustergrößen das Auftreten mehrerer Signalpaare erwartet. Ziel war es, jedem Signalpaar eine Clustergröße zuzuordnen. Aufgrund der verschiedenen Größen und der damit verbundenen unterschiedlichen Solvationsprozesse sollten sich die Transferpotentiale der Cluster voneinander unterscheiden. Das Erscheinen lediglich eines Peaks für die ionische Flüssigkeit im Hin- beziehungsweise Rückscan kann mehrere Ursachen haben:

(1) Zum einen ist es möglich, dass im messbaren Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-3} mol/L nur eine Clustergröße vorliegt. Entsprechend der Ergebnisse der massenspektrometrischen Messungen in der wässrigen Phase würde es sich dabei um den Übertritt eines einzelnen Kations handeln. Allerdings weist auch das Cyclovoltammogramm bei Vorliegen der ionischen Flüssigkeit in der organischen Phase nur ein Signal auf. Bei einem Lösungsmittel wie 1,2-Dichlorethan wäre jedoch auch bei diesen geringen Konzentrationen bereits eine höhere Clustergröße zu erwarten. Das Vorliegen genau einer Clustergröße pro gewählter Konzentration und damit auch nur eines möglichen Signals sollte aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen ausgeschlossen werden können.

Untersuchungen zur Gleichgewichtsverteilung des $[C_4MIM][SCN]$ zwischen der wässrigen Phase und dem 1,2-Dichlorethan zeigten, dass die betrachtete Substanz fast ausschließlich in der wässrigen Phase zu finden ist. Während des Befüllens der Messzelle standen beide Phasen bereits über einen größeren Zeitraum in Kontakt zueinander. Eine Anreicherung von IL-Molekülen im grenznahen Bereich der wässrigen Phase ist somit möglich. Mit dem Übertritt in die wässrige Phase wäre eine Clusterspaltung verbunden und ein Vorliegen von Einzelionen dominant. Die organische Phase würde in der Nähe der Phasengrenzfläche an Anionen verarmen. Das Er-

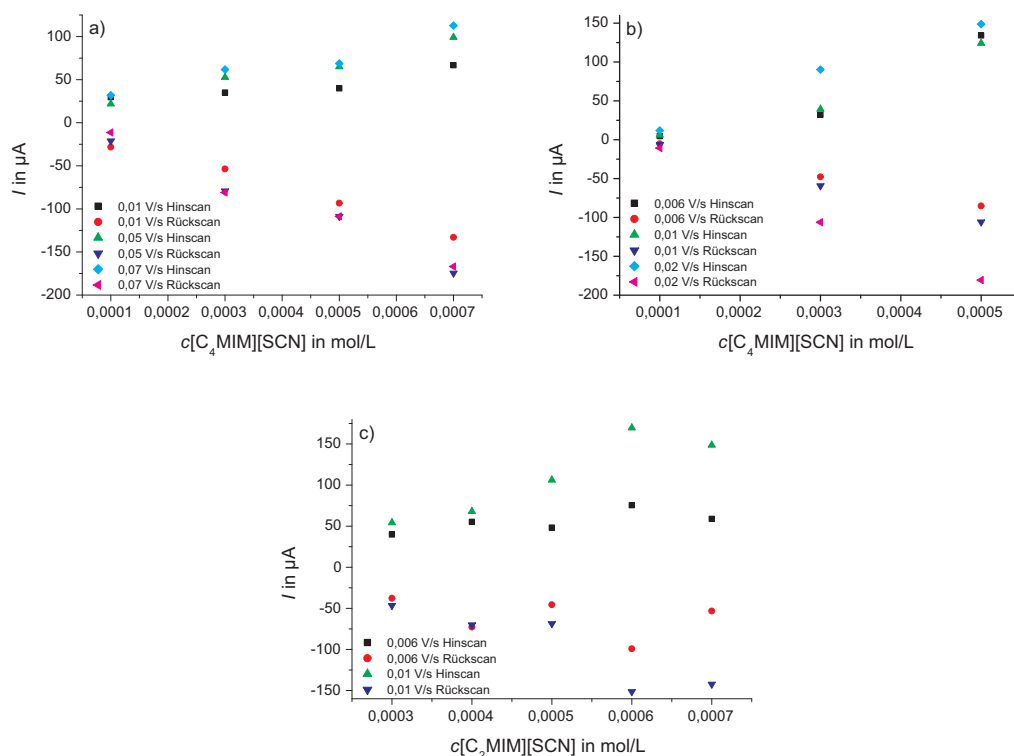


Abbildung 3.18: Peakströme für a) $[C_4MIM][SCN]$ in Wasser, b) $[C_4MIM][SCN]$ in 1,2-Dichlorethan, c) $[C_2MIM][SCN]$ in Wasser.

gebnis einer cyclovoltammetrischen Messung wäre das gleiche, wie bei Vorlage der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Phase.

Tabelle 3.5 zeigt erhaltene Werte für die Halbwellenpotentiale von cyclovoltammetrischen Messungen, bei denen die ionische Flüssigkeit $[C_4MIM][SCN]$ entweder in der wässrigen oder in der organischen Phase gelöst vorgelegt wurde. Die Halbwellenpotentiale sind für Messungen bei gleicher Konzentration und gleicher Scangeschwindigkeit grob vergleichbar. Es ist also durchaus möglich, dass bei beiden Messsystemen jeweils der gleiche Übergang untersucht wurde. Genauere Erkenntnisse würde ein Vergleich der formalen Standardtransferpotentiale liefern. Diese wurden allerdings für das $[C_4MIM][SCN]$ gelöst in der organischen Phase nicht bestimmt.

(2) Jedes gewählte Elektrolytpaar für die wässrige beziehungsweise die organische Phase weist einen begrenzten messbaren Bereich auf. Somit wäre auch diskutierbar, dass weitere Signalepaare außerhalb des Potentialfensters liegen. Eine Erweiterung des Potentialfensters ist mit der Nutzung des hydrophoberen Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Elektrolyt der organischen Phase möglich.[24] Das im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Peakpaar liegt in Richtung des höheren Potentialbereichs recht dicht am Elektrolytpeak. Ein wei-

terer Peak für einen anderen IL-Cluster wäre allerdings noch wesentlich dichter zum gemessenen Peak zu erwarten.

(3) Weiterhin möglich ist, dass es sich bei dem erhaltenen Peakpaar um eine Mittelung für die Übergänge verschiedener Clustergrößen handelt. Diese Signale könnten zu dicht beieinander liegen, um - zumindest mit dem vorhandenen Versuchsaufbau - detektiert zu werden.

Abbildung 3.18 zeigt die Abhängigkeit der Peakströme von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit für verschiedene Scangeschwindigkeiten. Der Betrag für die Peakströme steigt erwartungsgemäß mit der Konzentration an. Im betrachteten Konzentrationsbereich ist lediglich ein Peakpaar pro ionischer Flüssigkeit detektierbar. Es bildet sich kein weiteres Signal heraus.

Die Größen der relativen Beträge der Peakströme für Hinscan und Rückscan können einen Anhaltspunkt für die Zuordnung der Übertrittsrichtung liefern. So müsste zum Beispiel ein Strom für den Transfer eines $[C_4MIM]^+$, ursprünglich gelöst in der wässrigen Phase, von der wässrigen in die organische Phase immer Peakströme größer beziehungsweise genauso groß wie für die entgegengesetzte Richtung aufweisen. Da das Löslichkeitsgleichgewicht hin zur wässrigen Phase verschoben ist, muss jedes $[C_4MIM]^+$ -Kation durch Anlegen einer Spannung in die organische Phase gezwungen werden. Somit können nie mehr Kationen aus der organischen in die wässrige Phase übertreten als vorher dorthin gezwungen worden sind. Durch Diffusion in die organische Bulkphase ist aber ein unvollständiger Rücktransport denkbar. Im Falle des $[C_4MIM][SCN]$ sind die Beträge für die Peakströme der Rückwärtsscanrichtung größer als die der Vorwärtsscans (Abbildung 3.18 a). Somit würde der Hinscan dem Übertritt des Ions aus der organischen Phase in die wässrige entsprechen. Der Rückscan ist folglich der Gegenrichtung zuzuordnen. Für das ursprünglich in der organischen Phase gelöste $[C_4MIM]^+$ -Ion sind die Beträge für beide Scanrichtungen annähernd gleich groß (Abbildung 3.18 b). Die Beträge der Peakströme für den Phasenübertritt des $[C_2MIM]^+$ -Ions sind ebenfalls annähernd gleich, so dass eine Zuordnung der Übertrittsrichtung auf diesem Wege auch nicht möglich ist (Abbildung 3.18 c).

3.2.1 Reversibilität des Ionentransfers

In Kapitel 2.1.2.3 auf Seite 15 wurden bereits die Kriterien, die den reversiblen Übergang eines Moleküls über eine Phasengrenzfläche charakterisieren, genannt. Punkt 1 besagt, dass $\Delta_o^w \phi_p^{Hin}$ und $\Delta_o^w \phi_p^{Rück}$ unabhängig von der Scangeschwindigkeit ν sein müssen. Abbildung 3.19 zeigt die Entwicklung des Transferpotentials $\Delta_o^w \phi_i$ in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit für das $[C_4MIM][SCN]$ gelöst in der wässrigen Phase. Für beide vermessenen Konzentrationen gibt es scheinbar eine Verschiebung des Transferpotentials - im Falle des Hinpeaks zu höheren Potentialen und im Falle des Rückpeaks zu kleineren. Deutlicher wird diese Tendenz bei Betrachtung der Differenz der Signale zwischen Vorwärts- und Rückwärtsscanrichtung in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit. Die Peakdifferenz erhöht sich

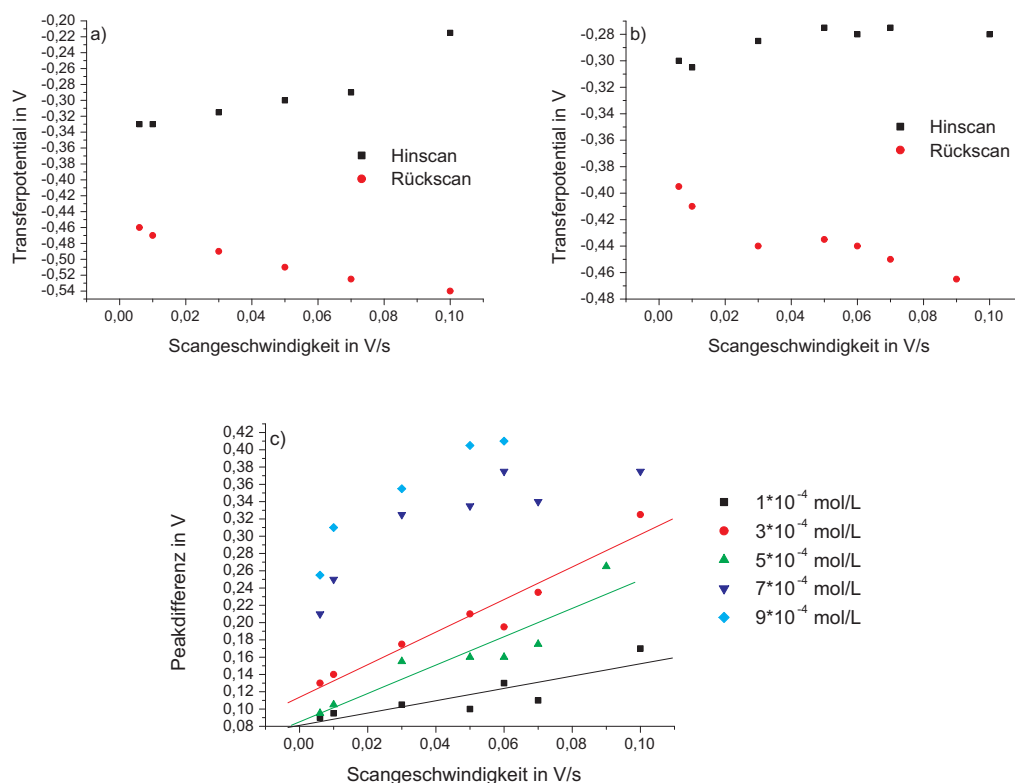


Abbildung 3.19: Abhängigkeit des Transferpotentials von der Scangeschwindigkeit für $[C_4MIM][SCN]$ in wässriger Lösung a) 0,0003 mol/L b) 0,0005 mol/L c) Peakdifferenz.

mit steigender ν ebenfalls. Dies erfolgt für die kleineren Konzentrationen linear. Allerdings finden diese Veränderungen innerhalb eines recht kleinen Potentialbereiches statt. Eine Peakverschiebung in Abhängigkeit von der Scanrate, wie sie hier beobachtet wurde, kann zum einen Folge nicht kompensierter Widerstände durch das Lösungssystem sein. Das Auftreten derartiger Widerstände wäre für ein ITIES-System nicht ungewöhnlich. Zum anderen steigt aber auch die Trägheit der Ionen mit der Scangeschwindigkeit.[39]

Für die Transferpotentiale des $[C_2MIM][SCN]$, gelöst in der wässrigen Phase (Abbildung 3.20 a) und b), ist keine Veränderung mit ν erkennbar. Die Potentialschwankungen sind Folge von Veränderungen, zum Beispiel in der Lage der Grenzfläche, beziehungsweise von notwendigen Korrekturen während des Experimentes. Entsprechend verändert sich auch die Peakdifferenz kaum mit Variation der Scangeschwindigkeit. Ein vergleichbares Bild wird für den Phasentransfer des $[C_4MIM][SCN]$ gelöst in der organischen Phase erhalten. Auch hier ist keine Abhängigkeit des Transferpotentials von der Scangeschwindigkeit erkennbar (Abbildung 3.20 c) und d). Der Unterschied zu den Ergebnissen bei Lösung des $[C_4MIM][SCN]$

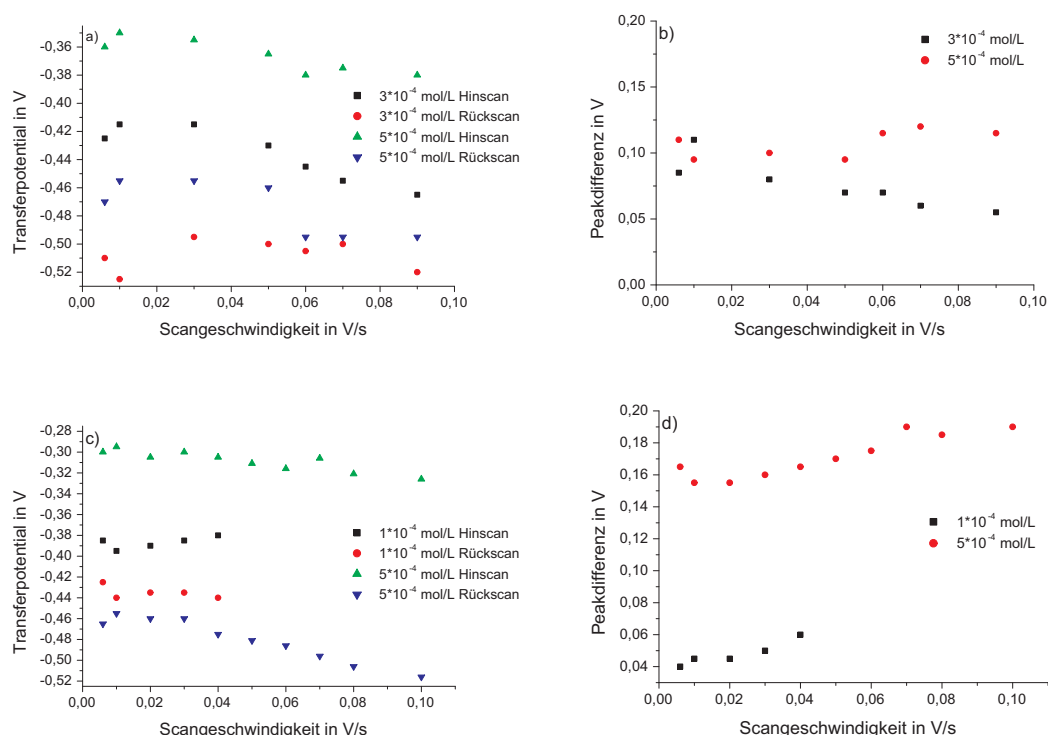


Abbildung 3.20: Abhängigkeit des Transferpotentials von der Scangeschwindigkeit für a) $[C_2MIM][SCN]$ in wässriger Lösung und b) die dazugehörige Peakdifferenz, c) $[C_4MIM][SCN]$ in organischer Lösung und d) die dazugehörige Peakdifferenz.

in wässriger Phase ist möglicherweise mit einer höheren Konzentration an Molekülen der ionischen Flüssigkeit in der Nähe der Phasengrenze zu erklären. Aufgrund der erheblich besseren Löslichkeit der betrachteten ionischen Flüssigkeit in Wasser kommt es fast während der gesamten Dauer des Experimentes zum freiwilligen Molekülübertritt aus der organischen in die wässrige Phase. Ziel ist die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes. Dieser Übertritt ist nicht Folge des Anlegens einer Spannung.

Für die beiden zuletzt betrachteten Systeme wäre demzufolge das erste Reversibilitätskriterium erfüllt. Keines der drei Systeme entspricht allerdings dem zweiten Kriterium ($\Delta_o^w \phi_p^{Hin} - \Delta_o^w \phi_p^{Rück} \cong 59/z_i$ mV bei 25°C). Die Peakdifferenz ist in allen Fällen ungleich der vorgegebenen 59 mV bei Annahme einfach geladener Ionen. Auch eine Bestimmung einer eventuell anderen Ladungszahl für die IL-Moleküle ist nicht möglich, da sich keine ganzzahligen Ladungen ergeben. In jedem betrachteten System erhöht sich die Peakdifferenz mit der Konzentration.

Trotz der Irreversibilität der Systeme soll im Folgenden noch auf das letzte Kriterium - die Erfüllung der Randles-Sevcik-Gleichung (siehe S. 14) - eingegangen werden. Die Gültigkeit der Randles-Sevcik-Gleichung weist auf einen diffusionskon-

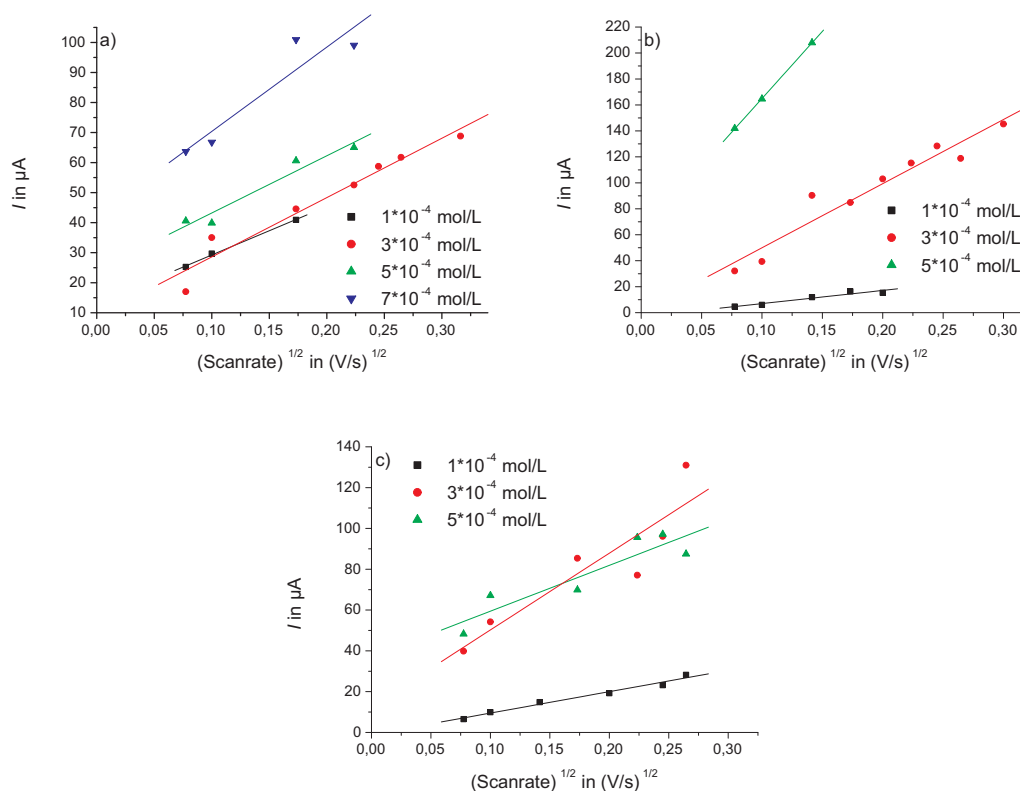


Abbildung 3.21: Maximale Stromstärke des Vorwärtsscans aufgetragen nach Randles-Sevcik a) $[C_4MIM][SCN]$ in wässriger Lösung, b) $[C_4MIM][SCN]$ in organischer Lösung, c) $[C_2MIM][SCN]$ in wässriger Lösung.

trollierten Phasentransfer hin. Abbildung 3.21 zeigt die Graphen für die untersuchten Systeme. Für beide ionischen Flüssigkeiten ist erkennbar, dass sich besonders bei kleineren Konzentrationen und kleineren Scangeschwindigkeiten im Bereich der Ergebnisschwankungen ein linearer Zusammenhang ergibt. Allerdings verlaufen nicht alle diese Geraden, wie im Kriterium verlangt, durch den Ursprung. Lediglich für die in Tabelle 3.6 gelisteten Konzentrationen der ionischen Flüssigkeiten sind beide Voraussetzungen erfüllt, und es konnte demzufolge eine Diffusionskontrolle für den Phasenübergang ermittelt werden. Für diese Systeme können mit Hilfe der Randles-Sevcik-Gleichung Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Die Werte werden in Kapitel 3.2.4 diskutiert.

Keine vermessene ionische Flüssigkeit erfüllt formal die Kriterien für einen reversiblen Phasentransfer. Die Ergebnisse weisen allerdings auch nicht auf eine konzentrationsabhängige molekulare Veränderung, zum Beispiel durch Reaktion oder Clusterbildung, während des Phasenübertritts hin.

Ionische Flüssigkeit	Elektrolytphase	$c/10^{-4}$ mol/L	Geradengleichung
$[C_2MIM][SCN]$	wässrig	1	$I = 104,92 \frac{\mu A \sqrt{s}}{\sqrt{v}} \sqrt{v} - 0,99$
$[C_2MIM][SCN]$	wässrig	3	$I = 376,39 \frac{\mu A \sqrt{s}}{\sqrt{v}} \sqrt{v} + 12,59$
$[C_4MIM][SCN]$	wässrig	1	$I = 161,22 \frac{\mu A \sqrt{s}}{\sqrt{v}} \sqrt{v} + 13,12$
$[C_4MIM][SCN]$	wässrig	3	$I = 197,52 \frac{\mu A \sqrt{s}}{\sqrt{v}} \sqrt{v} + 8,83$
$[C_4MIM][SCN]$	organisch	1	$I = 101,37 \frac{\mu A \sqrt{s}}{\sqrt{v}} \sqrt{v} - 3,15$
$[C_4MIM][SCN]$	organisch	3	$I = 494,04 \frac{\mu A \sqrt{s}}{\sqrt{v}} \sqrt{v} + 0,55$

Tabelle 3.6: Geradengleichungen diffusionskontrollierter Systeme.

3.2.2 Bestimmung von Halbwellenpotentialen

Das Halbwellenpotential $\Delta_o^w \phi_i^{1/2}$ kann nach Gleichung 2.8 auf Seite 15 direkt aus dem Cyclovoltammogramm berechnet werden. Beispielwerte zur Bestimmung sind im Anhang in Tabelle A.1 auf Seite 101 zu finden. Eine Verschiebung der Lage des Halbwellenpotentials in Abhängigkeit von der Konzentration kann auf eine Veränderung der Molekül- beziehungsweise Clusterzusammensetzung im betrachteten Konzentrationsbereich hinweisen. Entsprechende Graphiken sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Für keines der untersuchten Systeme ergibt sich eine Verschiebung des $\Delta_o^w \phi_i^{1/2}$ mit der Konzentration. Für die Systeme $[C_4MIM][SCN]_{org}$ beziehungsweise $[C_2MIM][SCN]_{aq}$ ist eine maximale Verschiebung des Halbwellenpotentials in Richtung größerer Potentiale bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} mol/L$ erkennbar. Diese Verschiebung ist auf eine experimentelle Schwankung zurückzuführen. Im Falle einer Änderung auf molekularer Ebene beziehungsweise einer Ausbildung von Clustern wäre ein langsamer Anstieg/Abfall auf ein höheres beziehungsweise tieferes Potentialplateau zu erwarten. Im betrachteten Konzentrationsbereich findet folglich keine Clusterbildung oder Änderung in deren Zusammensetzung für beide ionischen Flüssigkeiten statt.

3.2.3 Berechnung der formalen Standardtransferpotentiale und der formalen GIBBS-Transferenergien

Bezüglich des formalen Standardtransferpotentials werden hydrophobe Kationen durch $\Delta_o^w \phi_i^{0'} \ll 0$ beziehungsweise hydrophile Kationen durch $\Delta_o^w \phi_i^{0'} \gg 0$ charakterisiert. Die formalen Standardtransferpotentiale für die betrachteten ionischen Flüssigkeiten wurden nach Gleichung 2.10 auf S.16 berechnet. Tabelle 3.7 fasst die erhaltenen Werte zusammen. Diese erlauben mit ihren positiven Beiträgen eine Zuordnung zu den leicht hydrophilen Kationen. Das Ergebnis stimmt mit Beob-

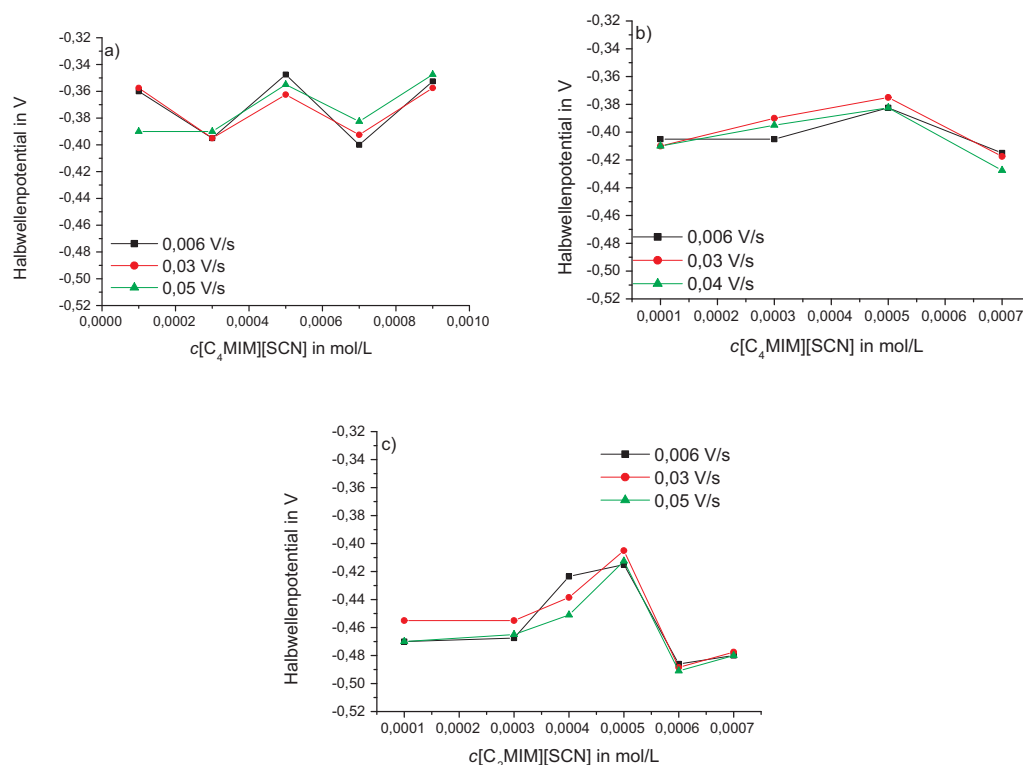


Abbildung 3.22: Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit für a) $[C_4MIM][SCN]$ in wässriger Lösung, b) $[C_4MIM][SCN]$ in organischer Lösung, c) $[C_2MIM][SCN]$ in wässriger Lösung.

achtungen hinsichtlich der Löslichkeiten gut überein. Die formalen Standardtransferpotentiale des hydrophilen Lithium und des hydrophoben Tetraphenylarsonium-tetraphenylborat liegen im Vergleich dazu bei 0,583 V beziehungsweise -0,365 V.[67, 68, 30] Für die ionischen Flüssigkeiten mit gleichem Kation stimmen die ermittelten Transferpotentiale und GIBBS-Energien überein. Die Werte sind dementsprechend unabhängig vom Anion. Dies belegt ebenfalls, dass im betrachteten Konzentrationsbereich beziehungsweise bei der hier verwendeten Konzentration von jeweils $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L keine Clusterbildung vorliegt. In einen Clusteraufbau wären die Anionen involviert. Die Transferpotentiale müssten sich dann unterscheiden. Somit ist tatsächlich auch nur ein Signalpaar im Cyclovoltammogramm zu erwarten. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Beobachtungen aus den massenspektrometrischen Messungen der verdünnten ionischen Flüssigkeiten überein. Auffällig an den bestimmten formalen Standardtransferpotentialen ist allerdings, dass die Werte für das $[C_2MIM]^+$ -Kation kleiner als für das $[C_4MIM]^+$ -Kation sind. Dies würde auf eine höhere Hydrophobie des Moleküls mit dem Ethylrest im Vergleich zu dem mit dem Butylrest hinweisen. Die Kettenlängen lassen aber eher eine entgegengesetzte

Ionische Flüssigkeit	$\Delta_o^w \phi_i^{0'}/V$	$\Delta G_{tr}^{0',w \rightarrow o}/kJ/mol$	$\log P_{DCE}^{0,i}$
[C ₂ MIM][SCN]	0,235	22,7	-3,97
[C ₂ MIM][C ₂ H ₅ SO ₄]	0,235	22,7	-3,97
[C ₄ MIM][SCN]	0,342	33,0	-5,79
[C ₄ MIM][Cl]	0,337	32,6	-5,70

Tabelle 3.7: Ermittelte Werte für die formalen Standardtransferpotentiale $\Delta_o^w \phi_i^{0'}$, die formalen GIBBS-Transferenergien $\Delta G_{tr}^{0',w \rightarrow o}$ und die Verteilungskoeffizienten $P_{DCE}^{0,i}$ ($c[IL]=5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, Referenz: $c[NMe_4][Cl]=5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $\nu=0,006$ V/s).

Tendenz erwarten. Vorstellbar wäre, dass das Abstreifen der Hydrathülle vor Phasenübertritt im Falle des $[C_2MIM]^+$ -Kations energetisch aufwendiger ist.

Die ermittelten Standardtransferpotentiale der Ionen, die die ionische Flüssigkeit bilden, können auch als Maß für die relative Lipophilie P angesehen werden. $\log P$ kann nach Gleichung 3.1 berechnet werden.

$$\log P_{DCE}^{0,i} = -\Delta_o^w \phi_i^{0'} \frac{zF}{2,303RT} \quad (3.1)$$

Der Standard-Ionenverteilungskoeffizient, mit $P_{DCE}^{0,i} = c_i^o/c_i^w$, ist unabhängig von der Potentialdifferenz über die Grenzfläche oder das Verhältnis der Phasenvolumina. Er kann zur sehr einfachen Voraussage der relativen Hydrophobie/Hydrophilie der Ionen herangezogen werden.[44] Die sich ergebenden Tendenzen entsprechen gemäß dem formelmäßigen Zusammenhang denen der formalen Standardtransferpotentiale (Tabelle 3.7).

3.2.4 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Für die betrachteten Systeme, welche die Randles-Sevcik-Gleichung erfüllen, ist es möglich, die Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.[27] Da, wie aus Tabelle 3.6 ersichtlich ist, nur Lösungen mit geringen Konzentrationen der ionischen Flüssigkeit betrachtet werden können, kann an Stelle des Begriffes Diffusionskoeffizient auch der des Selbstdiffusionskoeffizienten benutzt werden. Das bedeutet, dass der sich durch den Transfer über die Grenzfläche ergebende Konzentrationsgradient und der daraus resultierende Diffusionsfluss minimal ist. Die Werte für die berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten zeigt Tabelle 3.8. Die entsprechenden Werte in der Literatur wurden zum größten Teil mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Für das $[C_2MIM]^+$ findet sich übereinstimmend ein Wert von $5,0 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$. Die Daten für das $[C_4MIM]^+$ schwanken von $0,71 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ bis $2,8 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$. [6, 69, 47] Für die Ergebnisse der $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L Lösungen ergibt sich somit eine hervorragende Übereinstimmung.

Ionische Flüssigkeit	Elektrolytphase	$c/$ 10^{-4} mol/L	$D/$ $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D_{\text{PNMR}}/$ $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
[C ₂ MIM][SCN]	wässrig	1	3,50	
[C ₂ MIM][SCN]	wässrig	3	5,00	5,0 ^[70]
[C ₄ MIM][SCN]	wässrig	1	8,25	
[C ₄ MIM][SCN]	wässrig	3	1,38	1,3 ^[71]
[C ₄ MIM][SCN]	organisch	1	3,26	
[C ₄ MIM][SCN]	organisch	3	8,61	

Tabelle 3.8: In dieser Arbeit bestimmte Selbstdiffusionskoeffizienten im Vergleich zu Literaturdaten, PNMR=Pulse gradient-field spin echo der [NTf₂]-Verbindungen.

Es kann also festgestellt werden, dass mit der angewandten Methode eine Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten für die Kationen ionischer Flüssigkeiten möglich ist. Auch ist diese Methode nicht, wie die Ermittlungen mittels NMR, auf ionische Flüssigkeiten mit fluoridhaltigen Anionen beschränkt. Durch Veränderung des Elektrolytsystems sollte auch eine Bestimmung für die Anionen möglich sein.

3.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollten die Möglichkeiten der Anwendbarkeit der cyclovoltammetrischen Analyse auf Vertreter der Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten näher betrachtet werden. Mittels Cyclovoltammetrie an der ITIES können für die analysierten ionischen Flüssigkeiten sowohl formale Standardtransferpotentiale als auch Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Genaue Aussagen zur konzentrationsabhängigen Clusterentwicklung konnten mit dem hier genutzten Aufbau nicht getroffen werden. Der mögliche Messbereich war stark eingeschränkt.

Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sollten folgende Dinge beachtet und verbessert werden. Ergebnisschwankungen scheinen stark mit der sich verändernden Position der Grenzfläche zwischen den Luggin-Kapillaren verbunden zu sein.[24] Die Nutzung eines Kolbensystems könnte die Positionierung der Grenzfläche erleichtern. Gleichzeitig würde sich die Kontrolle der Phasenvolumina verbessern und die Befüllung der Zelle beschleunigen lassen. Desweiteren ist auf eine IR-Kompensation und die Wahl des Elektrolytsystems zu achten.

3.3 Analyse der Gasphase ionischer Flüssigkeiten

Bei Raumtemperatur sind die Dampfdrücke ionischer Flüssigkeiten so gering, dass sie nicht messbar sind, während sich bei hohen Temperaturen einige ionische Flüssigkeiten bereits zersetzen.[72] Somit ist es erforderlich, zur Untersuchung der Gasphase dieser Verbindungsklasse, im Vakuum zu arbeiten. Dies ist unter besonderen Bedingungen ebenfalls mittels eines Massenspektrometers möglich.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur massenspektrometrischen Untersuchung der Gasphase ionischer Flüssigkeiten dargestellt und diskutiert. Mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Methode war es möglich, die ionischen Flüssigkeiten kontrolliert zu verdampfen und die Gasphase zu analysieren. Aufgrund der sehr geringen Signalintensitäten bei Messungen im Negativmodus wurden diese bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Wird eine ionische Flüssigkeit verdampft, wird ein Chromatogramm erhalten, wie es in Abbildung 3.23 für das $[C_4MIM][SCN]$ gezeigt ist. Dargestellt ist der gemessene relative Totalkationenstrom in Abhängigkeit von der Zeit. Jedem Zeitpunkt kann eine Heiztemperatur zugeordnet werden, welche auf der obenliegenden Achse aufgetragen ist. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Totalionenstrom (TIC-total ion current). Während im niederen Temperaturbereich ausschließlich Hintergrundsignale detektiert werden, erscheinen nach 9 min - also ab ungefähr 230 °C - Signale, die eindeutig der ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden können. Abbildung 3.23 zeigt das Massenspektrum zum Zeitpunkt $t=17$ min beziehungsweise $\vartheta = 300$ °C mit einem deutlich erkennbaren Hauptpeak bei m/z 137. Im Folgenden werden Chromatogramme und Spektren für das $[C_2MIM][Br]$ und das $[C_2MIM][SCN]$ ausführlich diskutiert.

Für jede untersuchte ionische Flüssigkeit ist ab einer bestimmten Temperatur ein Hauptsignal detektierbar. Tabelle 3.9 vergleicht diese experimentell bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnisse mit den theoretisch berechneten molaren Massen. Für die betrachteten Kationen müssten unter der Annahme einfach geladener Teilchen beide Werte übereinstimmen. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist dies jedoch nicht immer der Fall. Die Abweichungen hängen zum einen von der Länge der Alkylkette und zum anderen vom Anion ab. So treten zum Beispiel bei den kürzerkettig substituierten Imidazolium-Ionen $[C_2MIM]^+$ mit kleinen Anionen wie dem Bromid und dem Rhodanid Differenzen auf. Mit dem sterisch anspruchsvollen Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-Anion stimmen die Werte sowohl für das kürzerkettig als auch für das langkettig substituierte Kation überein. Die beiden butylalkylierten Kationen betrachtend zeigt sich im Falle der ionischen Flüssigkeit mit dem Hexafluorophosphatanion keine Abweichung und für die mit dem Rhodanidanion eine von 2 amu.

Ähnliche Beobachtungen machten Earle *et al.*[7] Ionische Flüssigkeiten mit nukleophilen Anionen, wie zum Beispiel dem Bromidion, zersetzten sich während der Destillation. Verbindungen mit Anionen geringer Nukleophilie - wie dem Bistriflimide-Anion - waren thermisch stabil. Bei letzteren ist ein Transfer eines Protons vom

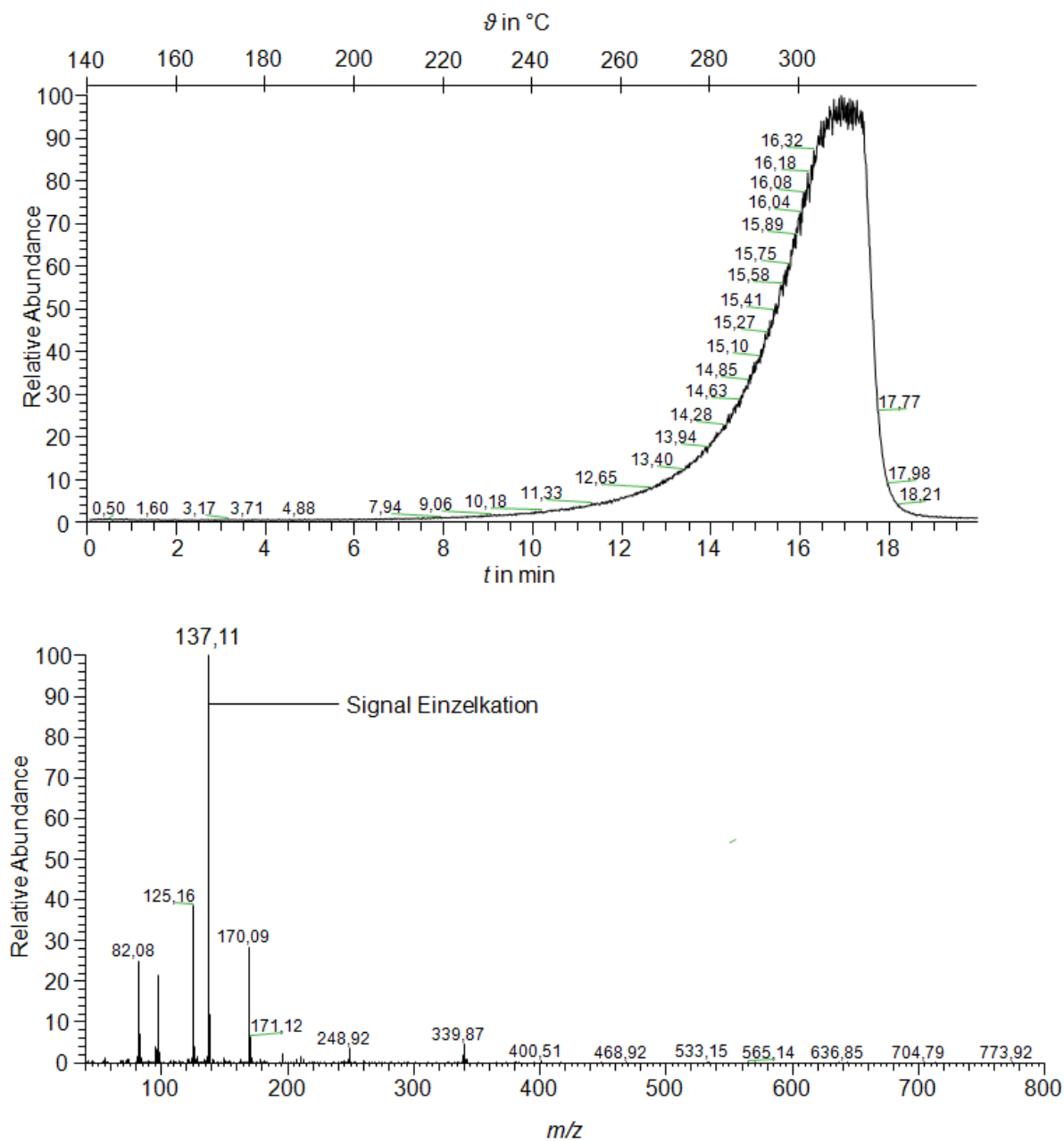


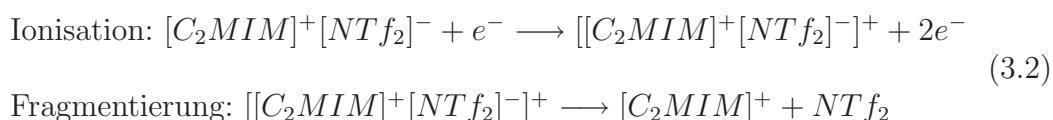
Abbildung 3.23: Verdampfung des $[C_4MIM][SCN]$: (oben) Chromatogramm inklusive zusätzlicher Temperaturachse, (unten) Spektrum bei $\vartheta = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ionische Flüssigkeit	$M[\text{Kation}]$ in g/mol	Masse-Ladungs-Verhältnis
$[\text{C}_4\text{MPyr}][\text{NTf}_2]$	142,2	142,2
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$	139,1	139,2
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Br}]$	111,1	97,1
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	111,1	111,1
$[\text{C}_1\text{MIM}][\text{SCN}]$	97,0	128,0
$[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$	111,1	142,0
$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{SCN}]$	139,1	137,1

Tabelle 3.9: Vergleich der experimentell bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnisse für die Kationen mit den berechneten molaren Kationenmassen.

Kation zum Anion von sehr geringer Wahrscheinlichkeit. Die Signalentstehung für die Bromid- beziehungsweise Rhodanidsalze wird in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 ausführlicher diskutiert.

In der Gasphase finden sich ausschließlich Signale, die sich nur auf das einzelne Kation $[\text{C}]^+$ zurückführen lassen. Ein Kation $[\text{CA}]^+$ mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis, welches bei angenommener einfacher Ladung der Molmasse eines Ionenpaares CA der analysierten ionischen Flüssigkeit entspricht, konnte mit diesen Messungen nicht nachgewiesen werden. Die gleiche Beobachtung machten auch Armstrong *et al.*[48] Sie beschreiben die Entstehung des Kations am Beispiel des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$ unter der Annahme von Ionenpaaren in der Dampfphase. Die folgenden Gleichungen zeigen den in [48] vorgeschlagenen Mechanismus angewandt auf das hier untersuchte $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$:



3.3.1 Betrachtungen zur Massespur des $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Br}]$

Ionische Flüssigkeiten mit einem Halogenid als Anion gehören zu den am intensivsten untersuchten Vertretern dieser Klasse. Sie sind Ausgangsstoff für eine große Anzahl anderer ionischer Flüssigkeiten. Allerdings weisen sie nur eine geringe thermische Stabilität auf. [73] Im folgenden sollen die Messergebnisse für das $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Br}]$ ausführlicher diskutiert werden. Abbildung 3.24 a) zeigt das Chromatogramm mit der temperaturabhängigen Entwicklung des TIC. Auch hier steigt der Gesamtkationenstrom mit steigender Temperatur an. Das Spektrum in Abbildung 3.24 b) gibt die wichtigsten Signale bei einer Heiztemperatur von $\vartheta = 280^\circ\text{C}$ wieder. Dargestellt ist allerdings nur der Bereich von $0 \leq m/z \leq 200$. Außerhalb dieses Bereiches

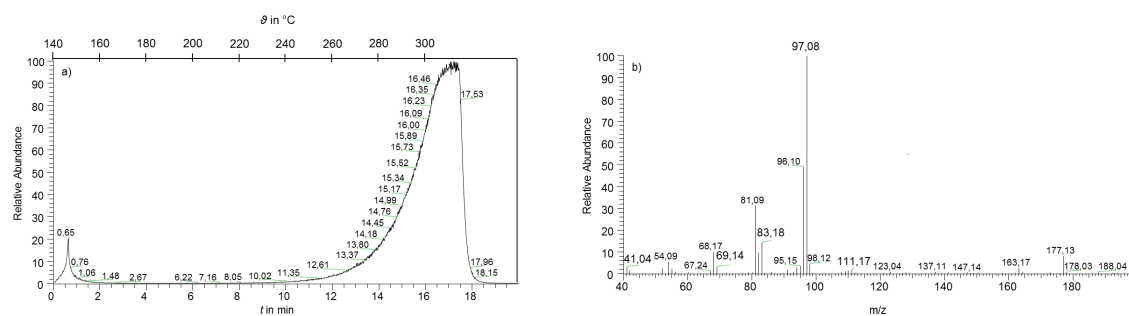


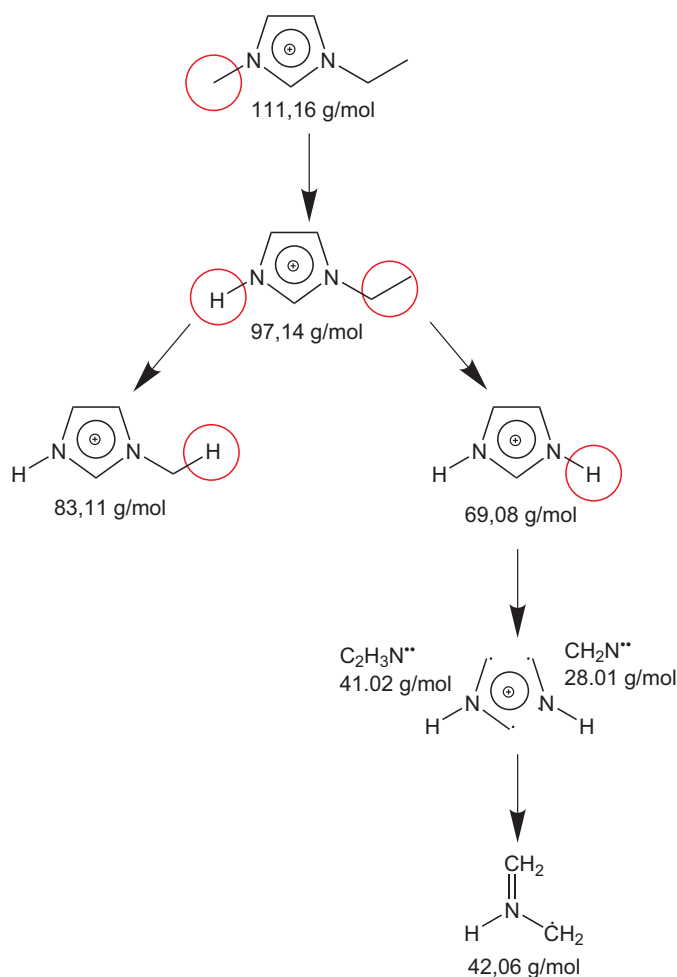
Abbildung 3.24: a) Temperaturabhängiges Übersichtschromatogramm des $[C_2MIM][Br]$ b) Spektrum für das $[C_2MIM][Br]$ erhalten bei $\vartheta = 280^\circ\text{C}$.

(Messbereich: $0 \leq m/z \leq 800$) waren lediglich Signale im Bereich des Hintergrundrauschens bestimmbar.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels in Tabelle 3.9 gezeigt, stimmt das Masse-Ladungs-Verhältnis des Hauptsignals (m/z 97,1) im Spektrum nicht mit der molaren Masse des Kations der betrachteten ionischen Flüssigkeit (111,1 g/mol) überein. Aufschluss über den Aufbau des zur Massespur m/z 97,1 gehörenden Moleküls geben sogenannte Fragmentierungsexperimente (MS/MS-Messungen). Hierbei wird ein Ion mit einer definierten Masse in der Ionenfalle gesammelt und aufgespalten. Während des Experimentes entstanden Molekülfragmente mit einem Masse-Ladungsverhältnis von 69,1 und 83,1. Wird nun das Fragment mit m/z 69,1 gesammelt und damit ein weiteres Fragmentierungsexperiment durchgeführt ($MS^{(3)}$), so wird ein Signal mit m/z 42,1 erhalten. Schema 3.1 zeigt die Entstehung der Massespuren, die direkt auf die ionische Flüssigkeit zurückzuführen sind. Es handelt sich um Dealkylierungsschritte, wobei der erste bereits während des Verdampfens der ionischen Flüssigkeit stattfindet. Im Laufe des $MS^{(3)}$ -Experimentes kommt es dann zur Aufspaltung des Imidazolrings. Im Thermolyseprozess ist dieser Schritt nach Abkühlung quasi reversibel und verursacht ein Gemisch verschieden alkylierter ionischer Flüssigkeiten in 1- beziehungsweise 3-Position.[74]

Ebenfalls nachweisbar ist ein Signal bei m/z 111,1. Obwohl es nur eine sehr geringe Intensität aufweist, kann das Kation der ionischen Flüssigkeit in der Gasphase bestimmt werden. Die während des Phasenüberganges auftretende Dealkylierung wird wahrscheinlich durch die Anwesenheit des nukleophilen Anions unterstützt.[73]

Zur Molekülidentifizierung und zum Nachweis der Zusammengehörigkeit von Signalen kann auch ein Vergleich von Temperaturverläufen herangezogen werden. Als wichtigste Massespuren hierfür ergaben sich: 83,1, 97,1 und 111,1. Abbildung 3.25a) bis c) zeigt die dazugehörigen temperaturabhängigen Entwicklungen der Signalintensitäten. Alle drei Massespuren verlaufen parallel, was auf eine Zusammengehörigkeit mit dem Kationensignal schließen lässt. Ein entsprechender Temperaturverlauf entwickelt sich auch für die Masse-Ladungs-Verhältnisse 163,1 und 177,1 (3.25d) und e). Beide Peaks finden sich ebenfalls im dazugehörigen Spektrum, wenn auch mit gerin-



Schema 3.1: Molekülumlagerung des $[C_2MIM][Br]$.

ger Intensität. Die Differenzen von jeweils 80 amu zu den Massespuren 83,1 und 97,1 lassen auf eine Bromanlagerung an das Kation schließen. In den MS/MS-Spektren, die für beide Massespuren angefertigt wurden, findet sich jeweils ein Signal bei m/z 97,1.

Ein anderer Intensitäts-Temperatur-Verlauf zeigt sich für die Massespuren 68,1 und 81,1 (siehe Abbildung 3.26). Beide Signale sind im Spektrum 3.24 b) zu finden. Obwohl ähnliche Fragmentierungsmuster entstehen, sind beide Massespuren nicht der ionischen Flüssigkeit zuzuordnen. Der Intensitäts-Temperatur-Verlauf müsste dem der Massespur 111,1 folgen. Denkbar wäre, dass es sich bei der Verbindung, die zu den Massespuren gehört, um Rückstände aus dem Produktionsprozess handelt.

Das beschriebene Beispiel belegt, dass mittels der gewählten Methode eine ionische Flüssigkeit nicht nur thermisch verdampfbar ist, sondern auch in der Gasphase mit Hilfe der Massenspektrometrie direkt nachgewiesen werden kann. Desweiteren können direkt Rückschlüsse auf das molekulare Vorliegen in der Gasphase gezogen

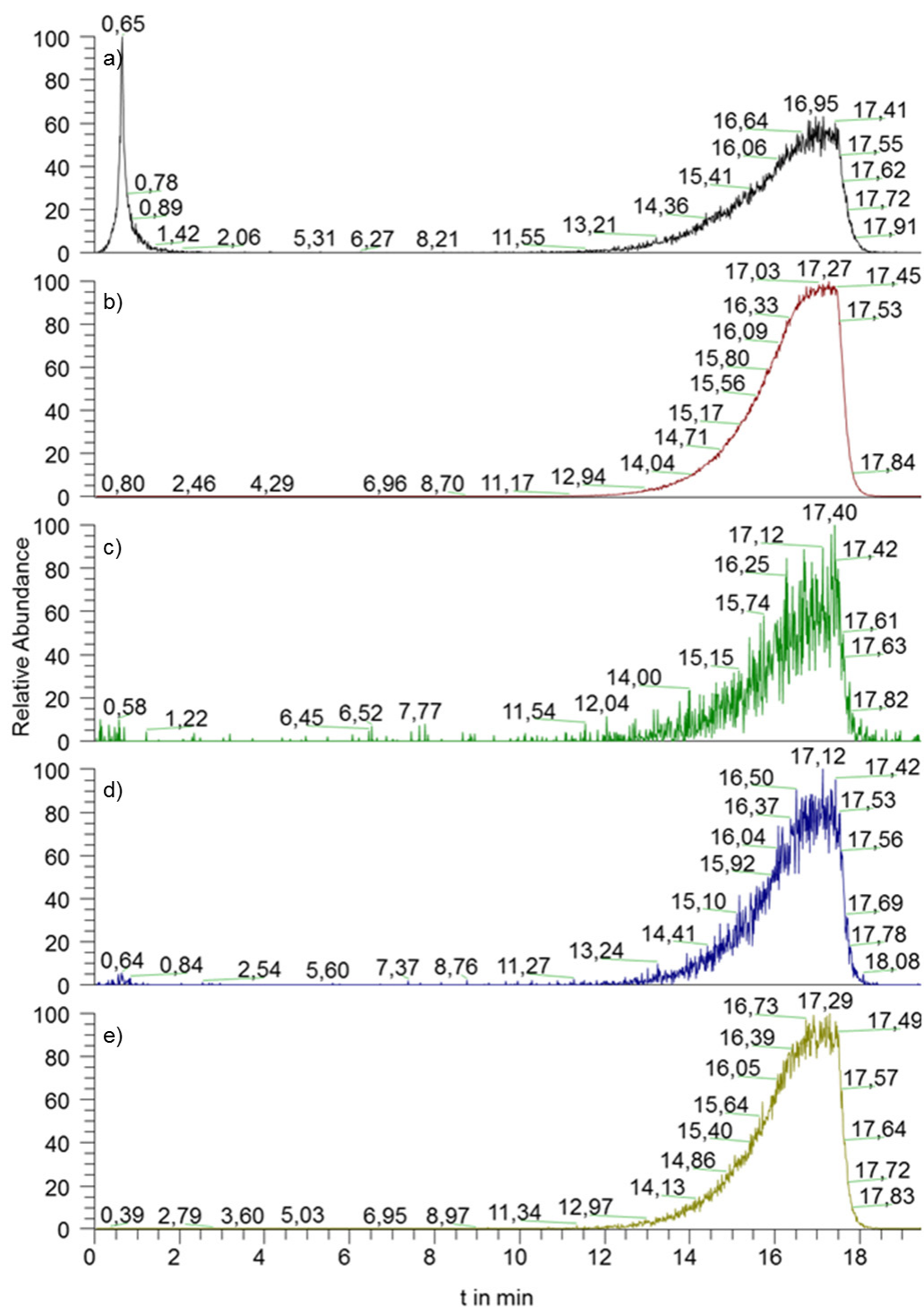


Abbildung 3.25: Temperaturabhängige Intensitätsentwicklung für ausgewählte Massespuren des $[C_2MIM][Br]$ a) 83,1, b) 97,1, c) 111,1, d) 163,1, e) 177,1.

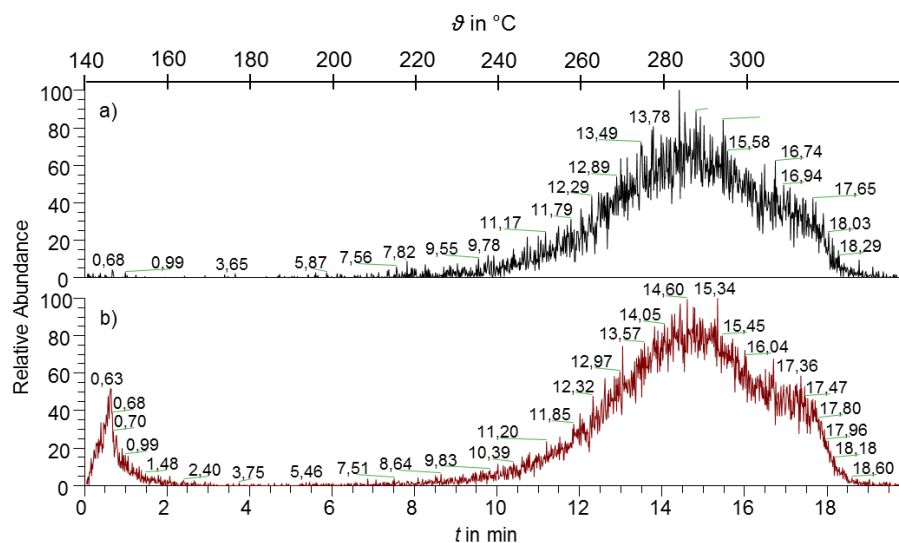


Abbildung 3.26: Temperaturabhängige Intensitätsentwicklung für ausgewählte Massespuren des $[C_2MIM][Br]$ a) 68,1 und b) 81,1.

werden.

3.3.2 Betrachtungen zur Massespur des $[C_2MIM][SCN]$

Entsprechende Überlegungen wie für das $[C_2MIM][Br]$ sollen nun auch für das $[C_2MIM][SCN]$ durchgeführt werden. Die Chromatogramme (Signalintensität in Abhängigkeit von der Heiztemperatur) für die im Spektrum aufgetretenen Hauptsignale sowie das Spektrum selbst sind in Abbildung 3.27 gezeigt. Gemessen wurde das Spektrum jeweils in einem Bereich von $40 \leq m/z \leq 800$. Da sich bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis von größer 300 keine relevanten Signale mehr nachweisen lassen, wird dieser Bereich nicht dargestellt.

Im Spektrum des $[C_2MIM][SCN]$ sind drei ausgeprägte Signale erkennbar (m/z 97, 1; 142, 1; 283, 8). Das Hauptsignal bei 142,1 wird ungefähr ab einer Temperatur von 160 °C dominant. Das ist eine wesentlich geringere Heiztemperatur als beim Hauptsignal des $[C_2MIM][Br]$. Die Intensitätsentwicklung ist für alle drei Massespuren gleich (Abbildung 3.27 a), c) und d). Auch in diesem Fall hängen somit die zwei weniger ausgeprägten Signale mit dem Hauptsignal der Massespur 142,1 zusammen. Abbildung 3.27 zeigt des Weiteren ein Chromatogramm für die Massespur 111,1. Eine einfach positive Ladung vorausgesetzt, entspricht dieser Wert der molaren Masse des Kations der betrachteten ionischen Flüssigkeit. Folglich wäre zu erwarten gewesen, dass dieser Wert der dominanten Massespur entspricht. Die Intensitätsentwicklung dieses Chromatogramms entspricht ebenfalls dem der drei anderen Massespuren (Abbildung 3.27 b).

Die Identifizierung der drei intensivsten Massespuren ist für das $[C_2MIM][SCN]$

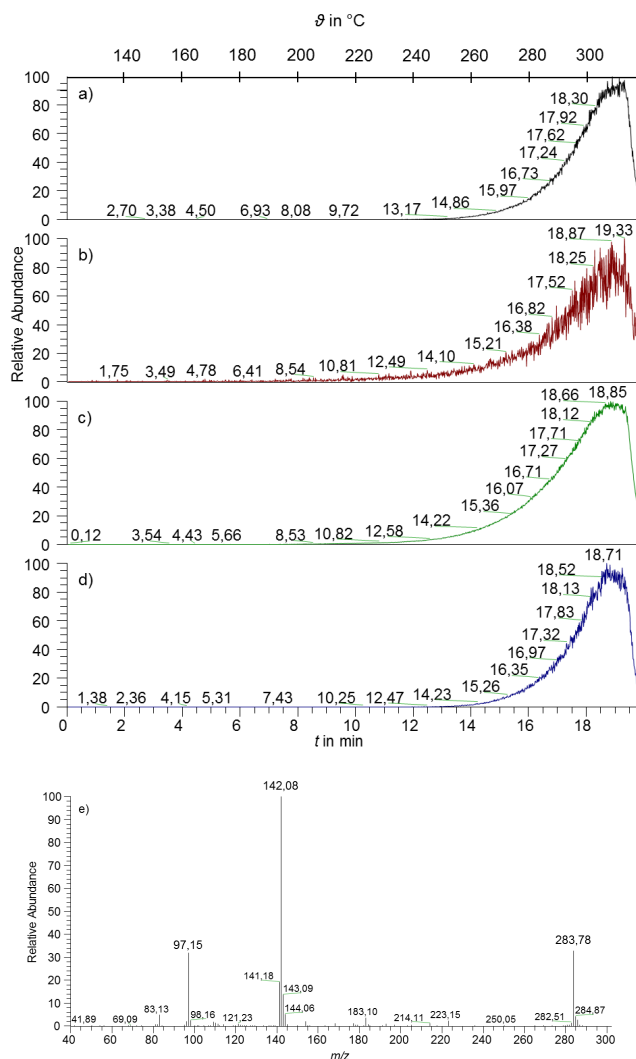
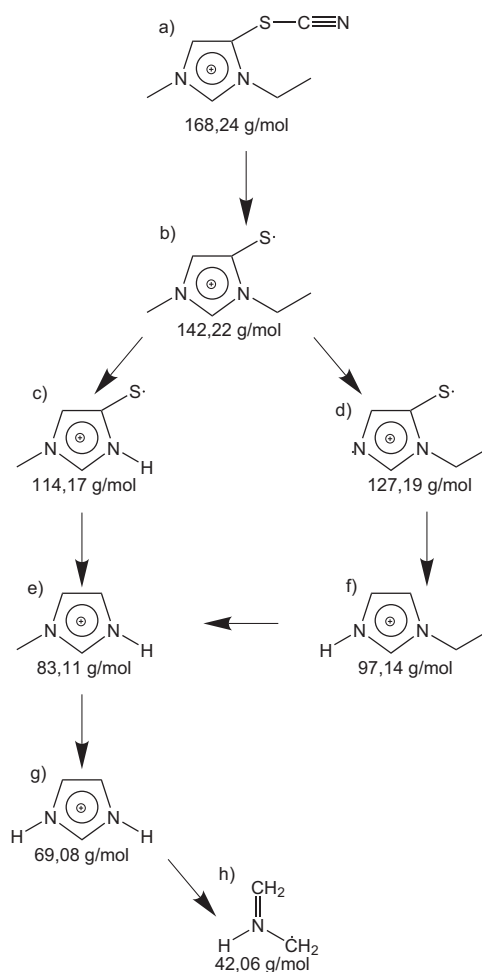


Abbildung 3.27: Ergebnisse für das $[C_2MIM][SCN]$: Chromatogramme der Hauptsignale für die Massespuren a) 97,1, b) 111,1, c) 142,1, d) 283,8, e) Spektrum bei $\vartheta = 300^{\circ}C$.

nicht so eindeutig wie im Falle des $[C_2MIM][Br]$. Mögliche Strukturen sind in Schema 3.2 dargestellt. Struktur b ist der intensivsten Massespur 142,1 zuzuordnen. Die weiteren dargestellten Fragmente entsprechen in ihren molaren Massen den Messergebnissen durchgeführter Fragmentierungsexperimente für die Massespur 142. Die Resultate der Fragmentierungsexperimente zur Massespur 97,1 sind analog denen, die in Schema 3.1 für das $[C_2MIM][Br]$ gezeigt sind. Zusätzlich stimmen die Werte mit Signalen aus $MS^{(3)}$ -Experimenten für die Massespur 114 (Struktur c), erhalten aus dem Hauptsignal, überein. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Schwefelanlagerung Ursache für die Entstehung des Hauptsignals ist.

Zustande gekommen sein könnte dieses radikalische Molekül b über einen Zu-



Schema 3.2: Vermutetes Fragmentierungsschema des $[C_2MIM][SCN]$.

stand entsprechend Verbindung a in Schema 3.2. Wie das Bromid zählt bei ionischen Flüssigkeiten auch das Rhodanid zu den kleineren, nukleophilen Anionen. Die Massespur 168 (Struktur a) findet sich, wenn auch in eher geringer Intensität, im Spektrum. Der dazugehörige Intensitäts-Temperatur-Verlauf entspricht dem der Hauptsignale. Eine ausführlichere Diskussion einer möglichen Schwefelanlagerung an das Kation erfolgt im späteren Verlauf des Kapitels.

Ein MS/MS-Experiment für die dritte Massespur m/z 283,7 aus dem Spektrum in Abbildung 3.27 lieferte keine auswertbaren Signale. Denkbar wäre, dass sich bei hohem Ionendruck in der Ionenfalle zwei schwefelsubstituierte Kationen zusammenlagern. Eine Art „Dimer“, verbunden zum Beispiel über eine Schwefelbrücke, könnte entstehen. Während des Anreicherungsschrittes des Moleküls im MS/MS-Experiment sinkt der Ionendruck in der Ionenfalle. Das gebildete „Dimer“ zerfällt wieder. Die „Monomere“ würden dann aufgrund ihres abweichenden m/z -Verhältnisses aus der Ionenfalle gezwungen.

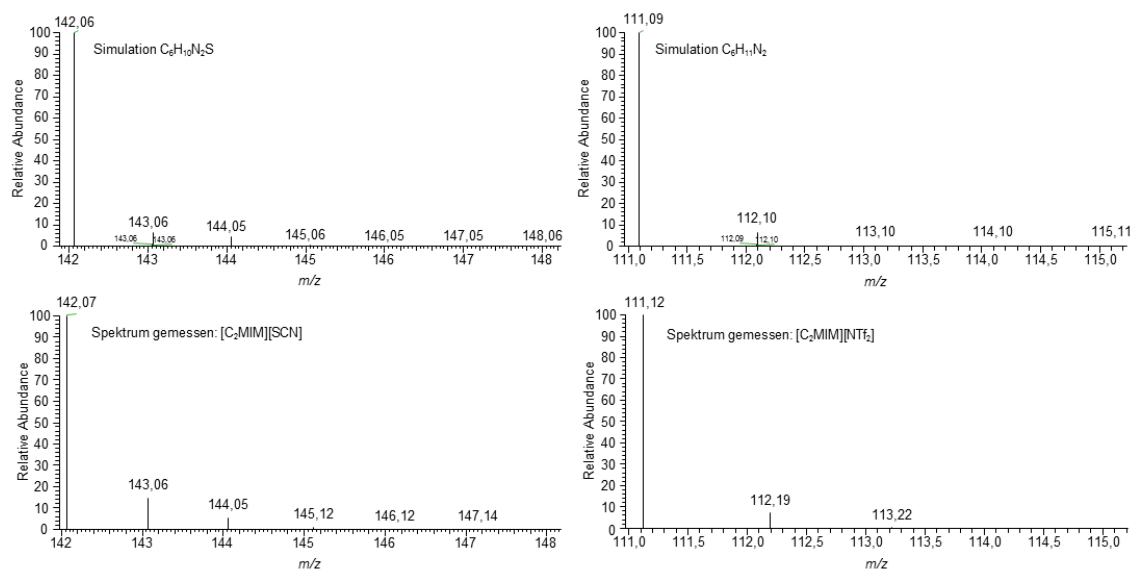


Abbildung 3.28: Vergleich simulierter Isotopenschemata mit gemessenen Spektren für das $[C_2MIM][SCN]$ und $[C_2MIM][NTf_2]$

Ein Vergleich von Isotopenmustern soll im Folgenden herangezogen werden, um zu bestätigen, dass die Massedifferenz von 31 amu zwischen der Hauptmassespur 142,1 und der Molmasse des $[C_2MIM]^+$ von 111,1 g/mol tatsächlich Folge einer Schwefelanlagerung ist. Verglichen werden die gemessenen Spektren der ionischen Flüssigkeiten $[C_2MIM][SCN]$ und $[C_2MIM][NTf_2]$ mit berechneten Isotopenschemata für Moleküle mit den Summenformeln $C_6H_{10}N_2S$ und $C_6H_{11}N_2$. Während des Verdampfungsprozesses erfolgt beim $[C_2MIM][NTf_2]$ im Gegensatz zum $[C_2MIM][SCN]$ keine Veränderung des Kations. In den angegebenen Summenformeln wurde lediglich ein Schwefelatom gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht. Die Berechnungen wurden mit dem Programm Xcalibur durchgeführt. In Abbildung 3.28 sind die Ausschnitte der gemessenen Spektren den berechneten Spektren gegenübergestellt. Zum Einen wird das gemessene Isotopenmuster der schwefelhaltigen ionischen Flüssigkeit mit dem Muster einer vergleichbaren schwefelfreien verglichen. Weiterhin ist die Betrachtung der berechneten Muster von Molekülen, die den Summenformeln der Kationen der vermessenen ionischen Flüssigkeiten entsprechen, von Bedeutung. Schließlich muss noch die Übereinstimmung berechneter und gemessener Muster diskutiert werden.

Die Isotopenhäufigkeit der im Molekül enthaltenen Elemente wurde bereits auf Seite 28 in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Der auffälligste Unterschied zwischen den Spektren der schwefelhaltigen und schwefelfreien Moleküle sollte sich bei der Masse ($M+2$) ergeben. Hier besitzt der Schwefel im Gegensatz zum Wasserstoff ein Isotop mit hoher Häufigkeit. Bei Betrachtung der Spektren ist erkennbar, dass das berechnete mit dem gemessenen Spektrum gut übereinstimmt. Wie aufgrund der

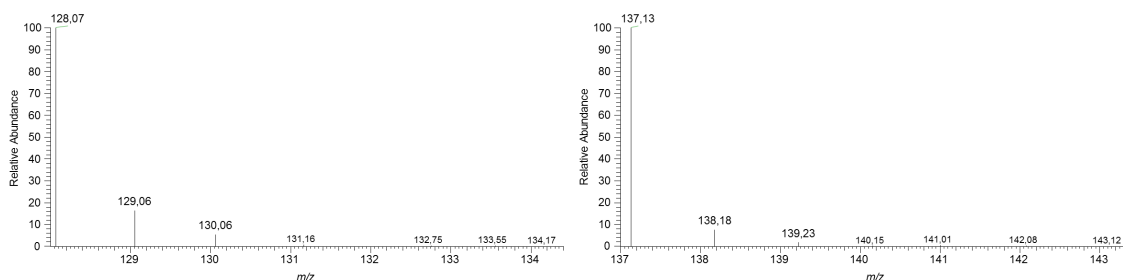


Abbildung 3.29: Gemessener Spektrenbereich des $[C_1MIM][SCN]$ (links) und des $[C_4MIM][SCN]$ (rechts).

Isotopenhäufigkeit zu erwarten, ist der entscheidende Unterschied zwischen den berechneten Spektren untereinander sowie zwischen den gemessenen untereinander das Signal bei $(M+2)$. Für das schwefelhaltige Molekül zeigt sich bei der Massespur $(M+2)$, also bei m/z 144, tatsächlich ein kleiner Peak. Im Gegensatz dazu ist bei m/z 113, das heißt dem $(M+2)$ -Signal, in den Spektren der schwefelfreien Moleküle kein Peak festzustellen. Dieses Resultat ist somit ein Hinweis auf eine Schwefelanlagerung an den Imidazoliumring.

Abbildung 3.29 zeigt Ausschnitte gemessener Spektren des $[C_1MIM][SCN]$ und des $[C_4MIM][SCN]$. Auch im Spektrum des $[C_1MIM][SCN]$ ist die Ausbildung eines Isotopenmusters, das durch Schwefelanlagerung verursacht wurde, deutlich zu erkennen. Sowohl der Peak bei $(M+1)=129$ als auch der bei $(M+2)=130$ ist deutlich ausgebildet. Das Hauptsignal im Spektrum des $[C_4MIM][SCN]$ zeigt, wie oben bereits erwähnt, keine Abweichung von 31 g/mol zur berechneten molaren Masse des Kations. Eine Substitution eines Wasserstoffs durch ein Schwefelatom ist im Falle des $[C_4MIM][SCN]$ also nicht zu erwarten. Auch im Spektrum ist dementsprechend keine besondere Signalausprägung an der Stelle $(M+2)$ zu erkennen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass das hier genutzte Gerät nicht in erster Linie auf die Bestimmung von Isotopenmustern ausgelegt ist. Durchgeführte Fragmentierungsexperimente lassen keinen Rückschluss auf die Position des Schwefels zu. Hinweise gibt es lediglich darauf, dass der Schwefel an einen der Kohlenstoffatome des Imidazoliumrings und nicht an einen der Alkylkette gebunden ist.

Aufschlüsse über den Zeitpunkt der molekularen Veränderungen der Rhodanid-Schmelzen sollen thermogravimetrische Messungen sowie Untersuchungen mittels dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimetrie (Heat flux DSC) geben.¹ Das erhaltene Diagramm zeigt Abbildung 3.30. Für diese Arbeit relevant ist der Temperaturbereich $140^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 300^\circ\text{C}$. Beide Diagramme zeigen keine Hinweise auf Umlagerungs- beziehungsweise Substitutionsvorgänge. Zu erkennen ist lediglich die beginnende Verdampfung der ionischen Flüssigkeit bei einer Temperatur von un-

¹An dieser Stelle soll der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Schick (Institut für Physik, Universität Rostock) für die Anfertigung der Messungen gedankt werden.

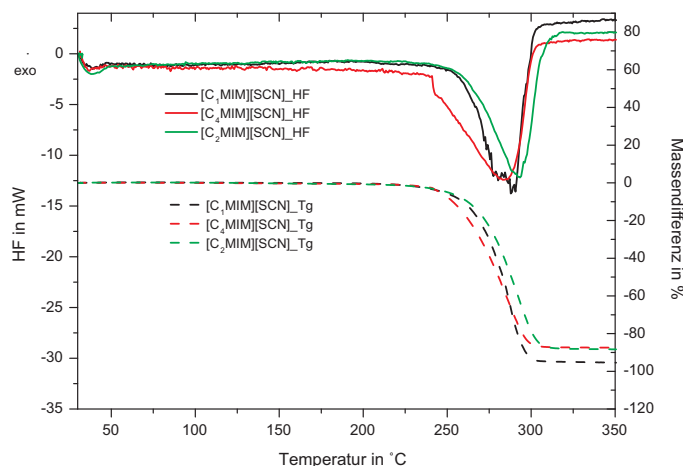


Abbildung 3.30: Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen (Tg) beziehungsweise Untersuchungen mittels DSC (HF) für die Rhodanidschmelzen.

gefähr 250 °C. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Schwefelanlagerung an das Kation möglicherweise bereits im Ausgangsmaterial vorlag. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen der massenspektrometrischen Messungen der Lösungen ionischer Flüssigkeiten. Diese zeigen keinen Hinweis auf Schwefelanlagerungen.

Wie schon das $[C_2MIM][Br]$ zeigt auch das in diesem Abschnitt diskutierte Beispiel, dass mit der gewählten Methode die thermische Verdampfung ionischer Flüssigkeiten und deren Charakterisierung in der Gasphase möglich ist.

3.3.3 Signalintensität in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie

Zum Nachweis der Existenz möglicher Cluster in der Gasphase wurden bei Nutzung der Elektronenstoßionisation auch Experimente mit variierenden Ionisierungsenergien durchgeführt. Wie bereits erwähnt, wurden zu keiner Zeit Clusterionen nachgewiesen. Durchgängig ist feststellbar, dass die Intensität des Kationensignals mit steigender Ionisierungsenergie zunimmt. Eine steigende Anzahl neutraler Ionenpaare in der Gasphase wird ionisiert und zerfällt. Somit sind mehr Kationen nachweisbar. Abbildung 3.31 stellt die Abhängigkeit der Kationenintensitäten von der eingestellten Ionisierungsenergie für das $[C_2MIM][SCN]$ und das $[C_2MIM][NTf_2]$ dar. Die Intensitätswerte beider ionischer Flüssigkeiten sind untereinander nicht vergleichbar. Um dem sich ändernden Zustand des Filamentes (Bauteil zur Elektronenerzeugung) Rechnung zu tragen, hätte entweder eine Referenzsubstanz genutzt oder beide Kur-

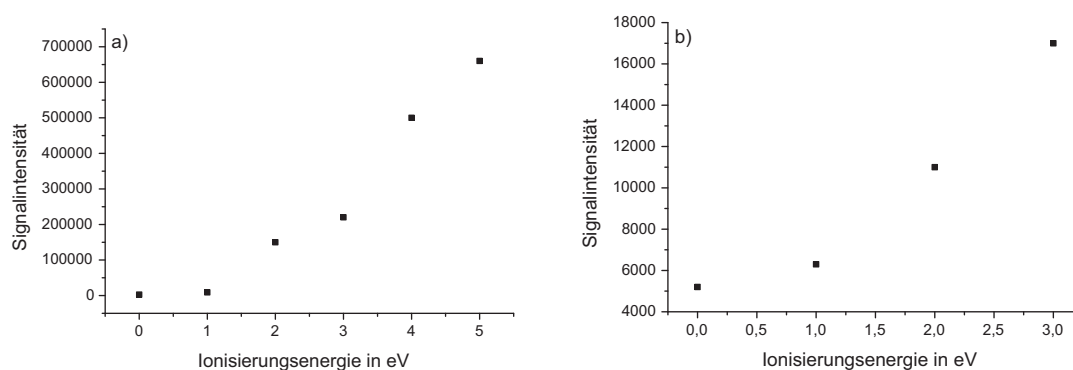


Abbildung 3.31: Abhängigkeit der Signalintensität für das Kationensignal von der eingestellten Ionisierungsenergie für a) $[C_2MIM][SCN]$ und b) $[C_2MIM][NTf_2]$ gemessen bei $\vartheta = 230^\circ\text{C}$.

ven am gleichen Tag gemessen werden müssen. Letzteres war zeitlich nicht möglich. Durch Zugabe einer Referenzsubstanz zur ionischen Flüssigkeit wären deren Eigenschaften verändert worden.

Die Graphen in Abbildung 3.31 zeigen, dass bereits bei einer Ionisierungsenergie von 0 eV Kationen der ionischen Flüssigkeit detektierbar sind. Dies ist jedoch kein Nachweis für den Übergang von Einzelionen in die Gasphase. Anzunehmen ist eher, dass Stöße von übergegangenen Ionenpaaren mit den heißen Gerätewandungen zur Ionisation führten.

Neben der Elektronenstoßionisation ist beim genutzten Massenspektrometer auch die Anwendung der sogenannten chemischen Ionisation möglich. Diese gilt als weicher. Aber auch bei sehr vorsichtigen Ionisierungsversuchen ist weder der Nachweis eines ionisierten Ionenpaares noch der von Clustern möglich. Die Beobachtung der Nichtexistenz von ionisierten Clustern beziehungsweise Ionenpaaren steht im Einklang mit der Literatur. Allgemein wird mittlerweile angenommen, dass während der thermischen Verdampfung ionischer Flüssigkeiten Ionenpaare beziehungsweise Ionenpaarcluster aus der Flüssigphase in die Gasphase übergehen. Diese sind neutral und im Massenspektrometer nicht nachweisbar. Beim Versuch diese zu ionisieren, zerfallen sie.[48, 64]

3.3.4 Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

Die Verdampfungsenthalpie einer Verbindung kann massenspektrometrisch aus dem Kationenstrom dieser in Abhängigkeit von der angelegten Heiztemperatur bestimmt werden. Die zu Grunde liegenden Zusammenhänge und Gleichungen sind in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Den Ausgangspunkt der Bestimmungen bilden Intensitäts-Temperatur-Kurven. Eine Beispielkurve ist in Abbildung 3.32 dargestellt. Durch Auftragen der logarithmierten Signalintensitäten gegen die reziproken Temperatur-

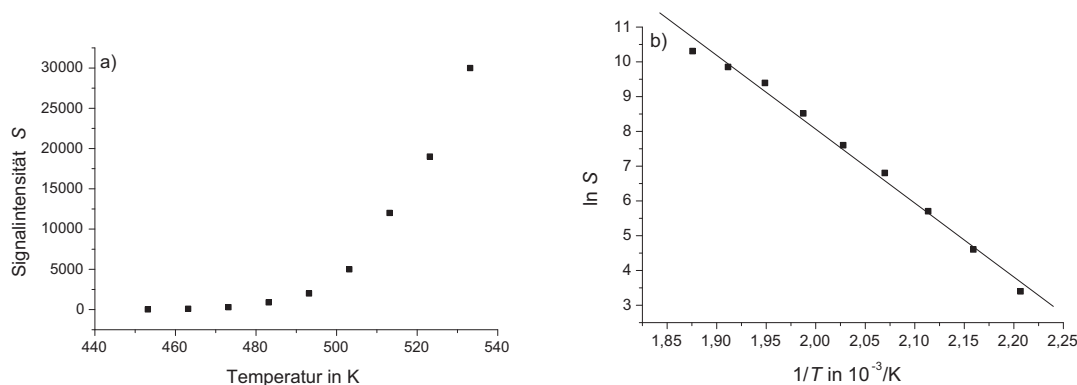


Abbildung 3.32: Graphen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie am Beispiel des $[C_4MIM][SCN]$ a) Abhängigkeit der Signalintensität für das Kationensignal von der eingestellten Temperatur, b) Linearisierung durch Logarithmierung zur Bestimmung von E_a .

werte wird eine Gerade erhalten, aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie des Prozesses bestimmt werden kann. Mit Hilfe der mittleren Temperatur lässt sich die Verdampfungsenthalpie bei der mittleren Temperatur berechnen. Nach Berücksichtigung der Differenzen der Wärmekapazitäten der zwei vorliegenden Phasen bei konstantem Druck wird schließlich die Verdampfungsenthalpie bei 298 K erhalten. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, steht in der Literatur lediglich ein Wert für die Wärmekapazitätsdifferenz zur Verfügung. Dieser wurde für das $[C_4MIM][NTf_2]$ geschätzt und soll bei den hier durchgeführten Rechnungen verwendet werden. Eine hervorragende Übereinstimmung der Ergebnisse zweier verschiedener Methoden zur Bestimmung von $\Delta_{vap}H_{298}$, von denen nur eine den erwähnten Schätzwert nutzt, berechtigt zur Anwendung dieser Methode.[48, 51]

Die Kurve in Abbildung 3.32 b) weist bei genauer Betrachtung eine leichte Krümmung auf. Sie weicht von der für die Auswertung idealen Geradenform leicht ab. Eine bessere Anpassung könnte durch Verkleinerung des Messbereiches erzielt werden. Sowohl die jeweilige Ausgrenzung der beiden größten als auch die der beiden kleinsten Messpunkte nähert die Geradenform an. Das Ergebnis für die Verdampfungsenthalpie ändert sich mit den leichten Veränderungen der Geradenverläufe jeweils nur minimal. Eine bessere Anpassung der Messpunkte an einen formelmäßigen Zusammenhang kann möglicherweise unter Anwendung der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung statt der Arrhenius-Gleichung erreicht werden. Die Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung ist ein empirischer Zusammenhang zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Messgrößen wie zum Beispiel der Viskosität.[6] Eine entsprechende Anpassung sowie die notwendige Ermittlung der Aktivierungsenergie scheint in diesem Fall allerdings nicht trivial und würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Die Werte für die ermittelten Verdampfungsenthalpien bei 298 K, $\Delta_{vap}H_{T_{298}}$, so-

Ionische Flüssigkeit	T_{av}/K	$E_a/kJ/mol$	$\Delta_{vap}H_{T_{av}}/kJ/mol$	$\Delta_{vap}H_{298}/kJ/mol$
[C ₂ MIM][Br]	538	193	198	221
[C ₁ MIM][SCN]	508	121	126	145
[C ₂ MIM][SCN]	523	113	118	139
[C ₄ MIM][SCN]	493	177	181	199
[C ₂ MIM][NTf ₂]	430	118		134 ^[48]

Tabelle 3.10: Experimentell bestimmte Verdampfungsenthalpien $\Delta_{vap}H_{298}$ bei 298 K sowie die notwendigen Hilfswerte mittlere Temperatur T_{av} , die Aktivierungsenergie E_a und die Verdampfungsenthalpie bei mittlerer Temperatur, $\Delta_{vap}H_{T_{av}}$.

wie die entsprechend ermittelten Werte für die mittlere Temperatur T_{av} , die Aktivierungsenergie E_a und die Verdampfungsenthalpie bei mittlerer Temperatur, $\Delta_{vap}H_{T_{av}}$, sind in Tabelle 3.10 aufgelistet. Zum Vergleich ist auch aus der Literatur das Ergebnis für das [C₂MIM][NTf₂] aufgeführt. Ionische Flüssigkeiten weisen Verdampfungsenthalpien im Bereich von Metallen auf. So ist für Natriumchlorid ein Wert von 171 kJ/mol (bei 1465 °C) tabelliert.[75] Die größte Verdampfungsenthalpie der untersuchten ionischen Flüssigkeiten wurde für das [C₂MIM][Br] ermittelt. Dies lässt sich mit der geringen Größe des Anions im Vergleich zu denen der anderen ionischen Flüssigkeiten erklären. Die Moleküle weisen dadurch eine stärkere Ordnung auf. Stärkere intermolekulare Wechselwirkungen gehen damit einher. Mit einem Schmelzpunkt von 81 °C ist das [C₂MIM][Br] die einzige hier untersuchte ionische Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur fest ist.[6] Die Größe der Verdampfungsenthalpie ist in erster Linie von den Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb der flüssigen Phase und der Ionenpaare der Gasphase abhängig.[48]

Eine auf den ersten Blick ungewöhnliche Werteentwicklung weisen die ionischen Flüssigkeiten mit einem Rhodanid-Anion auf. Der Betrag der Verdampfungsenthalpie sinkt bei Verlängerung der Alkylkette am Imidazoliumkation von einem auf zwei Kohlenstoffatome. Bei Erhöhung der Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette auf vier steigt der Betrag wieder an. Dieser ist für die ionische Flüssigkeit mit dem Butylrest größer als für die mit dem Methylrest. Zu erwarten gewesen wäre ein stetiger Anstieg der Verdampfungsenthalpien mit steigender molarer Masse wie im Fall der Kettenverlängerung des Substituenten von zwei auf vier Kohlenstoffatome.

Die gleiche Entwicklung fanden Köddermann *et al.* für die Verdampfungsenthalpien ionischer Flüssigkeiten der Zusammensetzung [C_nMIM][NTf₂], mit $n=1,2,4,6$ und 8. Sie berechneten die Enthalpien auf Grundlage von MD-Simulationen (MD-molecular dynamic). Zunächst sinkt die molare Verdampfungsenthalpie von 132,1 kJ/mol für die methylsubstituierte Schmelze auf 130,6 kJ/mol für die ethylsubstituierte. Mit weiterer Verlängerung der Alkylkette auf vier Kohlenstoffatome steigt der Wert auf 135,1 kJ/mol. Die Autoren fanden heraus, dass der Anstieg der molaren Verdampfungsenthalpien mit der Alkylkettenlänge in direktem Zusammenhang mit

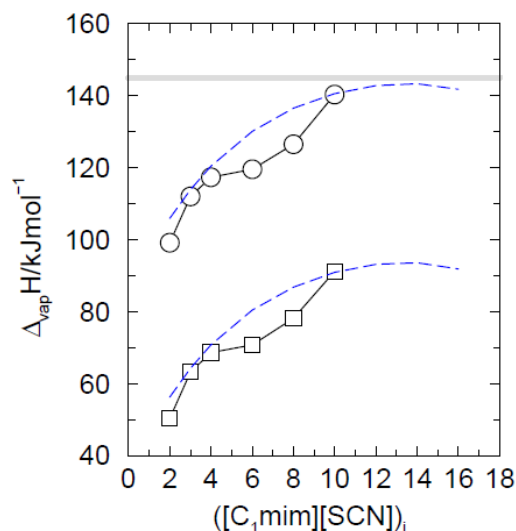


Abbildung 3.33: Von R. Ludwig berechnete molare Verdampfungsenthalpien für das $[C_1MIM][SCN]$. Es sind Werte in Abhängigkeit von der Clustergröße (Anzahl wechselwirkender Ionenpaare) und für zwei Monomerstrukturen (\circ und \square) in der flüssigen Phase. Die graue Linie zeigt den Wert der in dieser Arbeit gemessenen molaren Verdampfungsenthalpie. Die Graphik wurde aus [77] entnommen.

dem Anstieg der van der Waals-Wechselwirkungen steht. Den zweiten großen Beitrag zur inneren Energie leisten die Coulomb-Wechselwirkungen. Laut Köddermann *et al.* sind diese aber für alle betrachteten ionischen Flüssigkeiten der Reihe konstant - also unabhängig von der Kettenlänge des Alkylrestes. Eine Ausnahme bildet die ionische Flüssigkeit mit dem methylsubstituierten Kation. Hier ist der Coulomb-Anteil leicht erhöht. Als Grund für diesen Effekt wurde die erhöhte Symmetrie des Kations angegeben.[76] Die von Köddermann *et al.* beschriebenen Zusammenhänge sollten auch auf die Rhodanid-Schmelzen übertragbar sein und somit die Tendenzen der Verdampfungsenthalpien erklären.

R. Ludwig führte quantenmechanische Betrachtungen zur Voraussage thermodynamischer Eigenschaften wie Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie sowie Verdampfungsentropie für die ionische Flüssigkeit $[C_1MIM][SCN]$ durch.[77] Die von ihm berechneten Werte für die Verdampfungsenthalpie zeigt Abbildung 3.33. Die Graphik wurde der zitierten Publikation entnommen. Die Verdampfungsenthalpien wurden für verschiedene Clustergrößen in der flüssigen Phase und für zwei mögliche räumliche Monomerstrukturen eines Ionenpaares bestimmt. Die graue Linie in der Graphik gibt den im Rahmen dieser Arbeit massenspektrometrisch gemessenen Wert der Verdampfungsenthalpie von 145 kJ/mol (siehe Tabelle 3.10) an. Dieser Wert liegt somit im Bereich der theoretisch bestimmten.

3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es mittels Massenspektrometrie gekoppelt mit der DIP-Technik möglich ist, ionische Flüssigkeiten direkt in der Gasphase nachzuweisen und zu charakterisieren. Während der Verdampfung erfolgte Umlagerungen können dabei nachvollzogen werden. Ein vorheriges Auflösen in einem Einfluss nehmenden Lösungsmittel ist nicht notwendig.

Ionisierte Cluster wurden nicht detektiert. Auch ein Signal für ein ionisiertes Ionenpaar wurde nicht gefunden. Diese sind unter Ionisierungsbedingungen nicht stabil und zerfallen. Entsprechend steigt mit Erhöhung der Ionisierungsenergie auch die Anzahl detektierbarer Kationen in der Gasphase.

Die hier gewählte Methode ist ein sehr schnelles und elegantes Verfahren zur Bestimmung von Verdampfungsenthalpien ionischer Flüssigkeiten. Es kann mit einem kommerziellen Gerät gearbeitet werden, ohne dass spezielle bauliche Veränderungen notwendig sind. Dies ermöglicht leichten Zugang zu dieser physikalischen Größe.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendbarkeit verschiedener analytischer Methoden zur Charakterisierung und Analyse ionischer Flüssigkeiten untersucht. Der Schwerpunkt lag bei der Nutzung massenspektrometrischer Methoden und der Cyclovoltammetrie. Sowohl die flüssige Phase als auch die Gasphase verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit imidazoliumbasierten Kationen wurde hierbei betrachtet.

Für die Flüssigphasencharakterisierung wurden verdünnte Lösungen ionischer Flüssigkeiten sowohl massenspektrometrisch als auch cyclovoltammetrisch untersucht. Die Arbeiten unter Zuhilfenahme der Massenspektrometrie konzentrierten sich auf die Frage der Nachweisbarkeit der Clusterentstehung und deren Abhängigkeit vom umgebenden Medium. Die Lösungen wurden über eine Spritzenpumpe in das Massenspektrometer eingetragen und mittels der ESI-Technik ionisiert. Peaks von Clustern ionischer Flüssigkeiten lassen sich im Massenspektrum nachweisen. Es entstehen Signalreihen mit m/z -Differenzen, die den molaren Massen der untersuchten ionischen Flüssigkeiten entsprechen. Die Zugehörigkeit der Signale zur ionischen Flüssigkeit konnte mittels Fragmentierungsexperimenten bestätigt werden. Zoom Scans belegen die einfache Ladung der Einzelionen beziehungsweise entstandener Cluster der Form $[C_n A_{n-1}]^+$ sowie $[C_{n-1} A_n]^-$.

Hinsichtlich der Clusterbildung konnte eine Abhängigkeit von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit, dem Lösungsmittel und der gewählten ionischen Flüssigkeit festgestellt werden. Mit steigender Konzentration der ionischen Flüssigkeit erhöht sich zum Teil der Anteil und die Größe der Cluster. In die Betrachtungen muss allerdings unbedingt die Wahl des Lösungsmittels mit einbezogen werden. In Bezug auf das Lösungsmittel lässt sich die gebildete Clustergröße mit dem Kamlet-Taft-Parameter α korrelieren. Das Lösungsmittel beeinflusst das Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen den Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeit. Je höher die Wasserstoffbrückendonorfähigkeit des Lösungsmittels ist, desto stärker sind auch dessen Wechselwirkungen mit den Anionen der ionischen Flüssigkeit. Die resultierende Clustergröße verringert sich. Unterschiede im Clusterbildungsverhalten zwischen den ionischen Flüssigkeiten gelöst im gleichen Lösungsmittel lassen sich mit der Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit der Anionen der ionischen Flüssigkeiten erklären.

Je höher der entsprechende β -Wert ist, desto stabiler sind die Wasserstoffbrückennetzwerke innerhalb der ionischen Flüssigkeit. Demzufolge steigt die Clustergröße in der Lösung. Die Wechselwirkungen zwischen ionischen Flüssigkeiten und dem Lösungsmittel sind sehr komplex und lassen sich nur selten mit einem Parameter beschreiben. Für das $[C_4MIM][SCN]$ und das $[C_4MIM][BF_4]$ wurden „magic number“-Cluster der Größe $[C_5A_4]^+$ bestimmt. Abschließend konnte mittels Leitfähigkeitsmessungen die Frage nach der Existenz von Clustern in Lösung weiterhin bekräftigt werden.

Neben der Massenspektrometrie lag im Bereich der Lösungen ionischer Flüssigkeiten ein weiterer Schwerpunkt auf der Cyclovoltammetrie an der ITIES (interface between two immiscible electrolyte solutions). Für verschiedene ionische Flüssigkeiten wurden Halbwellenpotentiale für den Übergang über die Phasengrenze Wasser/1,2-Dichlorethan bestimmt. Es handelt sich hier jedoch nicht um vollständig reversible Ionenübergänge. Einige Systeme erfüllten die Randles-Sevcik-Gleichung. Somit konnten daraus für das $[C_2MIM]^+$ und das $[C_4MIM]^+$ Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet werden. Die Halbwellenpotentiale gaben im untersuchten Konzentrationsbereich keinen Hinweis auf eine Clusterbildung. Alle Untersuchungen weisen auf das Vorliegen von Einzelionen in den Lösungen hin. Dies stimmt mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Messungen für die 10^{-4} mol/L Lösungen überein. Desweiteren wurden formalen Standardtransferpotentiale ermittelt, welche für die gewählten ionischen Flüssigkeiten auf leicht hydrophile Eigenschaften hinweisen.

Einen dritten Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten die Untersuchungen ionischer Flüssigkeiten in der Gasphase, welche ebenfalls mit Hilfe der Massenspektrometrie erfolgreich durchgeführt werden konnten. Die Verbindungen können mittels der hier verwendeten DIP-MS-Technik direkt ohne Modifizierung oder Verwendung eines Lösungsmittels in der Gasphase nachgewiesen werden. Es lässt sich bestimmen, welche Schmelzen zersetzt beziehungsweise unzersetzt verdampfen. Eine kurze Alkylkette am Imidazoliumring und ein nukleophiles Anion verringern die Stabilität der ionischen Flüssigkeit während des Verdampfens, wie am Beispiel des $[C_2MIM][Br]$ gezeigt werden konnte. Für das $[C_2MIM][SCN]$ wurde ebenfalls die Zugehörigkeit des Gasphasensignals zur ionischen Flüssigkeit nachgewiesen. Die Abweichungen des gemessenen m/z -Verhältnisses des Hauptsignales von der eigentlichen molaren Masse ist Folge von Schwefelumlagerungen. Dies wurde durch den Vergleich von gemessenen und simulierten Isotopenmustern bestätigt.

Während des Phasenüberganges von flüssig zu gasförmig müssen entweder neutrale Ionenpaare oder Ionenpaarcluster übertreten. Wird die Ionisierungsenergie erhöht, steigt auch die Anzahl nachweisbarer Kationen der ionischen Flüssigkeit. Es werden folglich mehr der im Gasraum vorhandenen neutralen Ionenpaare ionisiert. Ionisierte Ionenpaare beziehungsweise Ionenpaarcluster wurden im Rahmen dieser Messungen nicht nachgewiesen. Diese zerfallen wahrscheinlich während des Ionisierungsprozesses.

Mittels der hier genutzten Methode ist es weiterhin möglich, Verdampfungsenthalpien ionischer Flüssigkeiten schnell und einfach zu bestimmen. Da das verwendete

Gerät kommerziell in dieser Form erhältlich ist, müssen zur Bestimmung keine speziellen und komplizierten Umbauten vorgenommen werden. Dies bietet den Vorteil, dass die Werteermittlung nach Bedarf verhältnismäßig einfach möglich ist. Eine umfassende Tabellierung der Verdampfungsenthalpien wird aufgrund der großen Menge möglicher Schmelzen der ionischen Flüssigkeiten nicht realisierbar sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der vorliegenden Arbeit das Potential massenspektrometrischer und cyclovoltammetrischer Methoden zur Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten erfolgreich dargestellt werden konnte. Alle Resultate korrelieren mit den Ergebnissen der zahlreich veröffentlichten Untersuchungen, die im Zeitraum dieser Arbeit ebenfalls entstanden sind.

Kapitel 5

Material und Methoden

Gerät	Hersteller	Typ/Spezifikation
HPLC-System	Knauer	
Autosampler	Knauer	Basic Marathon
Säulenofen	Knauer	Column Thermostat Jetstream 2 Plus
Pumpen	Knauer	K-501
UV-Detektor	Knauer	Variable Wavelength Monitor
Software	Knauer	Eurochrom 2000
LC/MS	Thermo Scientific	LCQ Advantage
Software	Thermo Scientific	Xcalibur 1.3
Basisgerät	Knick	Portamess 911
Leitfähigkeitssensor	Knick	SE204
Dreielektrodenpotentiostat mit Zusatzgerät	Palm Instruments BV	Palm Sens
Ag/AgCl-Referenzelektrode	Deutsche METROHM GmbH	Spezialanfertigung
GC/MS	Thermo Scientific	GCQ Plus
Software	Thermo Scientific	Xcalibur 1.3
Probeneinlasssystem	Thermo Scientific	GCQ Plus Direct Probe Contoller (DPC) und sample probe (DIP)

Tabelle 5.1: Geräteliste.

Substanz	Hersteller
$[C_2MIM][EtSO_4]$	IoLiTec, Heilbronn
$[C_2MIM][NTf_2]$	Institut für Chemie, Universität Rostock
$[C_4MIM][NTf_2]$	Institut für Chemie, Universität Rostock
$[C_2MIM][Br]$	Solvent Innovation, Merck Chemicals, Köln
$[C_4MIM][Cl]$	Solvent Innovation, Merck Chemicals, Köln
$[C_4MIM][BF_4]$	Solvent Innovation, Merck Chemicals, Köln
$[C_4MIM][PF_6]$	Solvent Innovation, Merck Chemicals, Köln
$[C_1MIM][SCN]$	Institut für Chemie, Universität Rostock
$[C_2MIM][SCN]$	IoLiTec, Heilbronn
$[C_4MIM][SCN]$	IoLiTec, Heilbronn
$[C_4MPyr][NTf_2]$	Solvent Innovation, Merck Chemicals, Köln
Methanol	J.T.Baker, Deventer, Niederlande
2-Propanol	J.T.Baker, Deventer, Niederlande
Ethylacetat	J.T.Baker, Deventer, Niederlande
1,2-Dichlorethan	Fluka
Chloroform	J.T.Baker, Deventer, Niederlande
Acetonitril	J.T.Baker, Deventer, Niederlande
Wasser	Reinstwasseranlage
Acetophenon	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
Lithiumchlorid	Fluka
Lithiumsulfat	Fluka
Tetramethylammoniumbromid	Merck, Darmstadt
Tetraheptylammoniumtetraphenylborat	Fluka
Tetraheptylammoniumchlorid Monohydrat	Merck, Darmstadt
Tetraphenylarsoniumchlorid Monohydrat	Merck, Darmstadt
Natriumtetraphenylborat	Merck, Darmstadt

Tabelle 5.2: Chemikalienliste.

5.1 Massenspektrometrische Untersuchung der flüssigen Phase von ionischen Flüssigkeiten

Die Analysen wurden in einem Massenspektrometer mit einer Ionenfalle durchgeführt. Bestückt war das Gerät mit einem ESI-Interface (Trärgas: Stickstoff, Gasfluss: 10, Spannung: 4,5 kV, Kapillartemperatur: 270 °C). Die gelösten Proben der ionischen Flüssigkeit wurden über eine Spritzenpumpe (Fluss: 5 L/min) aufgegeben. Die mit dem Gerät verbundene HPLC-Einheit wurde nur zu Reinigungszwecken verwendet. Pro Lauf wurden 10 beziehungsweise 20 Messwerte ermittelt, aus welchen dann der Mittelwert gebildet wurde.

5.2 HPLC-Messungen

Die HPLC-Messungen wurden mit einem Knauer-System durchgeführt. Folgende Parameter wurden eingestellt:

Flussrate:	0,8 mL/min
Temperatur Säulenofen:	25 °C
Wellenlänge UV-Detektor:	264 nm
Säulenmaterialien:	Nucleosil C18 Intersil Si5 Discovery Cyano Phenylcyclohexylphase

Das Säulen- und Eluentensystem findet sich in Tabelle 3.1 auf Seite 25.

5.3 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in eigens dafür konstruierten Glasvials durchgeführt (siehe Abbildung 5.1). In der Messzelle wurde eine exakt abgewogene Menge ionischer Flüssigkeit vorgelegt und auf 30 °C temperiert. Die Leitfähigkeit wurde nach Temperatureinstellung abgelesen. In 0,5 mL-Schritten wurde dann durch das Septum im Dosierungshahn das Lösungsmittel eingespritzt. Nach Temperatureinstellung wurde der Wert für die Leitfähigkeit abgelesen. War eine Messzelle komplett gefüllt, wurden 5 mL der Lösung in eine neue überführt und die Prozedur entsprechend fortgesetzt.

5.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Zelle zur Untersuchung des Ionentransfers der ionischen Flüssigkeit ist ein zylindrisches Glasgefäß. Abbildung 5.2 zeigt den Aufbau. Angefertigt wurde die Messzelle nach Vorlage aus [78]. Gemessen wurde mit Hilfe eines Vier-Elektrodensystems, wobei die Grenzfläche durch die beiden Referenzelektroden (RE) polarisiert wurde. Der Stromfluss wurde mittels der beiden Gegenelektroden (CE-counter electrode) bestimmt. Die Grenzfläche befindet sich zwischen den beiden Luggin-Kapillaren. Dieser Aufbau soll zu einer Verringerung des ohmschen Widerstandes zwischen den beiden Gegenelektroden führen.[27] Die Oberfläche hat eine Größe von 6,6 cm². Allerdings ist sie aufgrund der Oberflächenspannung immer leicht gekrümmt.

Zur Potentialeinstellung und Strombestimmung wurde ein Vier-Elektrodenpotentiostat genutzt. Die Referenzelektroden waren handelsübliche Silber/Silberchlorid-Elektroden. Die Gegenelektroden bestanden aus einem Platindraht. Bei allen Experimenten befand sich die Messzelle innerhalb eines geerdeten Faraday-Käfigs, um Hintergrundsignale zu minimieren. Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Scanrate lag zwischen 6 mV/s und 100 mV/s. Das Schema für die

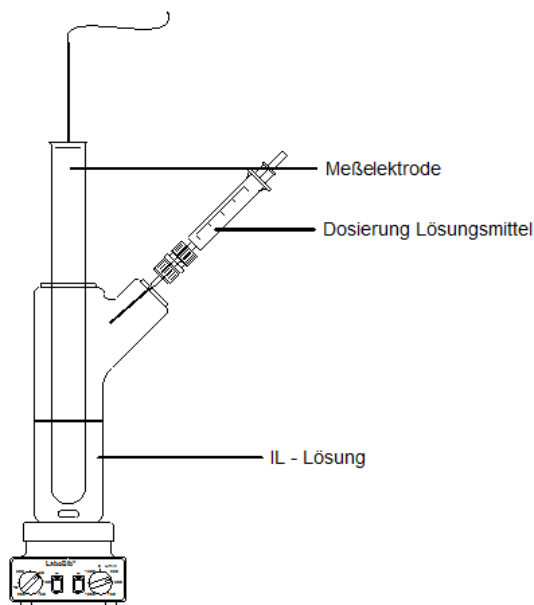


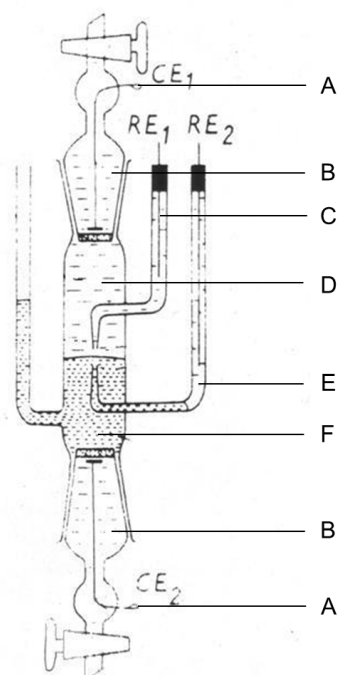
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsmesszelle.

elektrochemische Zelle sowie eine schematische Darstellung der Messzelle ist in Abbildung 5.2 gezeigt

5.5 Massenspektrometrische Untersuchungen der Gasphase ionischer Flüssigkeiten

Zu Beginn einer Messung wurde ein Kapillarröhrchen, welches später die Probe aufnehmen sollte, ausgeheizt. Das Kapillarröhrchen bestand aus Glas und ist mit dem dazugehörigen Heizstab in Abbildung 2.6 auf Seite 19 dargestellt. Das Ausheizprogramm sowie alle anderen Heizprogramme sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Im Röhrchen wurde ein sehr dünner Film der ionischen Flüssigkeit mit Hilfe einer ausgezogenen Glaskapillare erzeugt. Das Röhrchen wurde in den Heizstab eingelegt und dieser dann in das Massenspektrometer eingeführt. Mit dem Temperaturprogramm startete auch der Analyselauf des Massenspektrometers.



- | | |
|---|--|
| A | Platindraht (CE) |
| B | $4 \cdot 10^{-1}$ mol/L LiCl in Wasser |
| C | Ag/AgCl-Elektrode (RE) |
| D | $4 \cdot 10^{-1}$ mol/L LiCl + ggf. IL in Wasser |
| E | $6 \cdot 10^{-3}$ mol/L THACl in Wasser |
| F | $2,5 \cdot 10^{-3}$ THATPB + ggf. IL in 1,2-Dichlorethan |

I	II	III	IV	V
Ag/AgCl	0,4 mol/L LiCl evtl. IL wässrig	0,0025 mol/L THATPB evtl. IL organisch	0,006 mol/L THACl wässrig (Ref.)	Ag/AgCl

Abbildung 5.2: (oben) Schematische Darstellung der cyclovoltammetrischen Messzelle nach [78] und (unten) allgemeines Schema der elektrochemischen Zelle (THACl-Tetraheptylammoniumchlorid, THATPB-Tetraheptylammoniumteträphenylborat).

	Charakterisierung bzw. $\Delta_{vap}H$	$\Delta_{vap}H$	Fragmentie- rungsexp.	Variation Ionisierung	Vial ausheizen
T_{Start}	140 °C	T_1	260 °C	230 °C	330 °C
Haltezeit	0 s	120 s	120 s	4 x 120 s	120 s
Heizrate	0,17 K/s	0,17 K/s	0,17 K/s		0,17 K/s
T_2	300 °C	$T_1 + 10$	270 °C		340 °C
Haltezeit	75 s	120 s	120 s		120 s
Heizrate		0,17 K/s	0,17 K/s		0,17 K/s
T_3		$T_1 + 20$ K	280 °C		350 °C
Haltezeit		120 s	120 s		120 s

Tabelle 5.3: DIP-Temperaturprogramme.

Literaturverzeichnis

- [1] MACFARLANE, D.R. ; SEDDON, K.R.: Ionic Liquids-Progress on the Fundamental Issues. In: *Australian Journal of Chemistry* 60 (2007), Nr. 1, S. 3–5
- [2] FITZWATER, G. ; GEISSLER, W. ; MOULTON, R. ; PLECHKOVA, N.V. ; ROBERTSON, A. ; SEDDON, K.R. ; SWINDALL, J. ; WAN JOO, K.: Ionic Liquids: Sources of Innovation / Quill, Belfast. 2005. – Forschungsbericht
- [3] BHARGAVA, B.L. ; KLEIN, M.L. ; BALASUBRAMANIAN, S.: Structural correlations and charge ordering in a room-temperature ionic liquid. In: *ChemPhysChem* 9 (2008), Nr. 1, S. 67–70
- [4] VISSER, A.E. ; SWATLOSKI, R.P. ; REICHERT, M. ; MAYTON, R. ; SHEFF, S. ; WIERZBICKI, A. ; DAVIS, J.H. ; ROGERS, R.D.: Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. In: *Chemical Communications* (2001), Nr. 1, S. 135–136
- [5] SUN, P. ; ARMSTRONG, D.W.: Ionic liquids in analytical chemistry. In: *Analytica Chimica Acta* 661 (2010), Nr. 1, S. 1–16
- [6] WASSERSCHIED, P. (Hrsg.) ; WELTON, T. (Hrsg.): *Ionic liquids in synthesis*. 2nd. WILEY-VCH, Weinheim, 2008
- [7] EARLE, M.J. ; ESPERANCA, M.S.S. ; GILEA, M.A. ; CANONGIA LOPES, J.N. ; REBELO, L.P.N. ; MAGEE, J.W. ; SEDDON, K.R. ; WIDEGREN, J.A.: The distillation and volatility of ionic liquids. In: *Nature* 439 (2006), Nr. 7078, S. 831–834
- [8] LIWARSKA-BIZUKOJC, E.: Influence of imidazolium ionic liquids on dehydrogenase activity of activated sludge microorganisms. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 221 (2011), Nr. 1-4, S. 327–335
- [9] MAASE, M. ; HUTTENLOCH, O.: *Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von 1-Alkylimidazolen*. 2005. – Patent: WO 05/061416 (BASF)

- [10] ARLT, W. ; SEILER, M. ; JORK, C. ; SCHNEIDER, T.: *Ionische Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe für die Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische*. 2002. – Patent: WO 02/074718 (BASF)
- [11] STEGMANN, V. ; MASSONNE, K.: *Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen aus Alkoholen*. 2005. – Patent: WO 05/026089 (BASF)
- [12] OLIVIER, H. ; COMMEREUC, D. ; FORESTIERE, A. ; HUGUES, F.: *Process and unit for carrying out a reaction on an organic feed, such as dimerisation or metathesis, in the presence of a polar phase containing a catalyst*. 1998. – Patent: US 6 284 937 (Institut Francais du Petrole)
- [13] HELL, K. ; HESSE, U. ; WEYERSHAUSEN, B.: *Verfahren zur Herstellung von organomodifizierten Polysiloxanen unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten*. 2003. – Patent: EP 1382630 (Goldschmidt)
- [14] ABBOTT, A.P. ; CAPPER, G. ; DAVIES, D.L. ; RASHEED, R.K.: Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. In: *Chemistry-A European Journal* 10 (2004), Nr. 15, S. 3769–3774
- [15] ABBOTT, A.P. ; CAPPER, G. ; MCKENZIE, K.J. ; RYDER, K.S.: Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), Nr. 21, S. 4420–4425
- [16] LEHMANN, K. ; SILBER, S. ; WEYERSHAUSEN, B.: *Verfahren zur Herstellung von homogenen, lagerstabilen Pasten, Farben, Lacken unter Mitverwendung ionischer Flüssigkeiten als Dispergierhilfsmittel*. 2006. – Patent: EP 1566413 (Goldschmidt)
- [17] McDERMOTT, W.T. ; HENDERSON, P.B. ; TEMPEL, D.J. ; PEARLSTEIN, R.M. ; HART, J.J. ; MORRIS-OSKANIAN, R.P. ; GARG, D.: *Contact methods for formation of Lewis gas/liquid systems and recovery of Lewis gas therefrom*. 2006. – Patent: US/0206241 (Air Products)
- [18] BARKER, J.: *Mass Spectrometry*. Chichester : John Wiley and Sons, 2000
- [19] GROSS, J.H.: *Mass Spectrometry*. Heidelberg : Springer, 2011
- [20] BUDZIKIEWICZ, H.: *Massenspektrometrie-Eine Einführung*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998
- [21] DYSON, P.J. ; KHALAILA, I. ; LUETTGEN, S. ; McINDOE, J.S. ; ZHAO, D.: Direct probe electrospray (and nanospray) ionization mass spectrometry of neat ionic liquids. In: *Chemical Communications* 19 (2004), S. 2204–2205

- [22] JACKSON, G.P. ; DUCKWORTH, D.C.: Electrospray mass spectrometry of undiluted ionic liquids. In: *Chemical Communications* (2004), Nr. 5, S. 522–523
- [23] FERNANDES, A.M. ; ROCHA, M.A.A. ; FREIRE, M.G. ; MARRUCHO, I.M. ; COUTINHO, J.A.P. ; SANTOS, L.M.N.B.F.: Evaluation of cation-anion interaction strength in ionic liquids. In: *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), Nr. 14, S. 4033–4041
- [24] VANYSEK, P. ; RAMIREZ, L. B.: Interface between two immiscible liquid electrolytes: A review. In: *Journal of the Chilean Chemical Society* 53 (2008), Nr. 2, S. 1455–1463
- [25] HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 3rd. Wiley - VCH, Weinheim, 1998
- [26] SCHWEDT, G.: *Analytische Chemie*. 1st. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [27] REYMOND, F.: *Electrochemistry at liquid/liquid interfaces to determine lipophilicity of drugs and ionisable compounds*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Diss., 1998
- [28] SCHMICKLER, W.: *Grundlagen der Elektrochemie*. Braunschweig : Vieweg, Braunschweig, 1996
- [29] VANYSEK, P.: *Electrochemistry on liquid/liquid interfaces*. 1st. Springer-Verlag, Berlin, 1985
- [30] WANDLOWSKI, T. ; MARECEK, V. ; SAMEC, Z.: Galvani potential scales for water-nitrobenzene and water-1,2-dichloroethane interfaces. In: *Electrochimica Acta* 35 (1990), Nr. 7, S. 1173–1175
- [31] REYMOND, F. ; STEYAERT, G. ; CARRUPT, P.A. ; TESTA, B. ; GIRAULT, H.H.: Mechanism of transfer of a basic drug across the water/1,2-dichloroethane interface: the case of quinidine. In: *Helvetica Chimica Acta* 79 (1996), Nr. 1, S. 101–117
- [32] FORSSTEN, C. ; STRUTWOLF, J. ; WILLIAMS, D.E.: Liquid-liquid interface electrochemistry applied to study of a two-phase permanganate oxidation. In: *Electrochemistry Communications* 3 (2001), Nr. 11, S. 619–623
- [33] SAMEC, Z.: Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions. In: *Pure and Applied Chemistry* 76 (2004), Nr. 12, S. 2147–2180
- [34] DASSIE, S. A. ; BARUZZI, A. M.: Comparative analysis of alkali and alkaline-earth cation transfer assisted by monensin across the water vertical bar 1,2-dichloroethane interface. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 492 (2000), Nr. 2, S. 94–102

- [35] SPATARU, T. ; SPATARU, N. ; BONCIOCAT, N. ; LUCA, C.: Potentiometric investigation of the effect of the pH on the ionic transfer of some amino acids at the interface between two immiscible electrolyte solutions. In: *Bioelectrochemistry* 62 (2004), Nr. 1, S. 67–71
- [36] MARECEK, V. ; JÄNCHENOVA, H. ; BREZINA, M. ; BETTI, M.: Charge transfer across a polymer gel/liquid interface: determination of ionophores. In: *Analytica Chimica Acta* 244 (1991), Nr. 1, S. 15–19
- [37] SABELA, A. ; KORYTA, J. ; VALENT, O.: Ion Carrier Properties of Nigericin Studied by Voltammetry at the Interface of 2 Immiscible Electrolyte-Solutions. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 204 (1986), Nr. 1-2, S. 267–272
- [38] OHDE, H. ; MAEDA, K. ; SHIRAI, O. ; YOSHIDA, Y. ; KIHARA, S.: Voltammetric study on ion transport across a liquid membrane coupled with electron transport. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 438 (1997), Nr. 1-2, S. 139–145. – International Symposium on Electron Transfer in Protein and Supramolecular Assesmbles at Interfaces, MAR 17-20 1996, HAYAMA, JAPAN
- [39] BASAEZ, L. ; VANYSEK, P.: Transport studies of beta-lactam antibiotics and their degradation products across electrified water/oil interface. In: *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 19 (1999), Nr. 1-2, S. 183–192
- [40] SAMEC, Z. ; TROJANEK, A. ; KRTIL, P.: Dynamics of phospholipid monolayers on polarised liquid-liquid interfaces. In: *Faraday Discussions* 129 (2005), S. 301–313
- [41] GULABOSKI, R. ; PEREIRA, C.M. ; CORDEIRO, M.N.D.S. ; BOGESKI, I. ; FERREIRA, E. ; RIBEIRO, D. ; CHIREA, M. ; SILVA, A.F.: Electrochemical study of ion transfer of acetylcholine across the interface of water and a lipid-modified 1,2-dichloroethane. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 25, S. 12549–12559
- [42] KAKIUCHI, T. ; TSUJIOKA, N. ; KURITA, S. ; IWAMI, Y.: Phase-boundary potential across the nonpolarized interface between the room-temperature molten salt and water. In: *Electrochemistry Communications* 5 (2003), Nr. 2, S. 159–164
- [43] ISHIMATSU, R. ; SHIGEMATSU, F. ; HAKUTO, T. ; NISHI, N. ; KAKIUCHI, T.: Structure of the electrical double layer on the aqueous solution side of the polarized interface between water and a room-temperature ionic liquid, tetrahexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 2, S. 925–929
- [44] QUINN, B.M. ; DING, Z.F. ; MOULTON, R. ; BARD, A.J.: Novel electrochemical studies of ionic liquids. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 5, S. 1734–1742

- [45] DOWNARD, K.: *Mass Spectrometry: a foundation course*. Cambridge : RSC, 2004
- [46] <http://www.thermo.com>
- [47] KÖDDERMANN, T.: *Molekuldynamik-Simulation und FTIR-Spektroskopie*, Technische Universität Dortmund, Diss., 2008
- [48] ARMSTRONG, J.P. ; HURST, C. ; JONES, R.G. ; LICENCE, P. ; LOVELOCK, K.R.J. ; SATTERLY, C.J. ; VILLAR-GARCIA, I.J.: Vapourisation of ionic liquids. In: *Physical Chemistry, Chemical physics* 9 (2007), Nr. 8, S. 982–990
- [49] DOMANSKA, U. ; LASKOWSKA, M. ; POBUDKOWSKA, A.: Phase equilibria study of the binary systems (1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid + organic solvent or water). In: *Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), Nr. 18, S. 6397–6404
- [50] PAULECHKA, Y.U. ; KABO, G.J. ; BLOKHIN, A.V. ; SHAPLOV, A.S. ; LOZINSKAYA, E.I. ; VYGODSKII, Ya.S.: Thermodynamic properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids. In: *Journal of Chemical Thermodynamics* 39 (2007), Nr. 1, S. 158–166
- [51] ZAITSAU, D.H. ; KABO, G.J. ; STRECHAN, A.A. ; PAULECHKA, Y.U. ; TSCHERSICH, A. ; VEREVKIN, S.P. ; HEINTZ, A.: Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. In: *Journal of Chemical Physics A* 110 (2006), Nr. 22, S. 7303–7306
- [52] VEREVKIN, S.P. ; ZAITSAU, D.H. ; EMELIANENKO, V.N. ; HEINTZ, A.: A new method for the determination of vaporization enthalpies of ionic liquids at low temperatures. In: *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), Nr. 44, S. 12889–12895
- [53] DUPONT, J.: On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. In: *Journal of the Brazilian Chemical Society* 15 (2004), Nr. 3, S. 341–350
- [54] KAFTZIK, N.: *Ionische Flüssigkeiten als alternative Lösungsmittel für die Enzymkatalyse*, Universität Rostock, Diss., 2002
- [55] KAFTZIK, N. ; WASSERSCHIED, P. ; KRAGL, U.: Use of ionic liquids to increase the yield and enzyme stability in the β -galactosidase catalysed synthesis of *N*-acetylglucosamine. In: *Organic Process Research and Development* 6 (2002), Nr. 4, S. 553–557
- [56] ACED, G. ; MÖCKEL, H.J.: *Liquidchromatographie*. 1st. VCH, Weinheim, 1991

- [57] FREIRE, M.G. ; NEVES, C.M.S.S. ; MARRUCHO, I.M. ; COUTINHO, J.A.P. ; FERNANDES, A.M.: Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. In: *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010), Nr. 11, S. 3744–3749
- [58] REICHARDT, C.: Solvatochromic dyes as solvent polarity indicator. In: *Chemical Reviews* 8 (1994), Nr. 94, S. 2319–2358
- [59] KAMLET, M.J. ; ABBOUD, J.M. ; ABRAHAM, M.H. ; TAFT, R.W.: Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. In: *Journal of Organic Chemistry* 48 (1983), Nr. 17, S. 2877–2887
- [60] REICHARDT, C.: Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität. In: *Angewandte Chemie* 77 (1965), Nr. 1, S. 30–40
- [61] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/356733/magic-number>
- [62] WONG, S.S. ; RÖLLGEN, F.W.: The effect of a glycerol matrix on the cluster ion formation from salts in secondary ion mass spectrometry. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process* 70 (1986), Nr. 2, S. 135–144
- [63] GOZZO, F.C. ; SANTOS, L.S. ; AUGUSTI, R. ; CONSORTI, C.S. ; DUPONT, J. ; EBERLIN, M.N.: Gaseous supramolecules of imidazolium ionic liquids: „Magic“ numbers and intrinsic strengths of hydrogen bonds. In: *Chemistry-A European Journal* 10 (2004), Nr. 23, S. 6187–6193
- [64] HOGAN JR., C.J. ; MORA, J.F. de l.: Ion-pair evaporation from ionic liquid clusters. In: *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* 21 (2010), Nr. 8, S. 1382–1386
- [65] LUNGWITZ, R. ; SPANGE, S.: A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids. In: *New Journal of Chemistry* 32 (2008), Nr. 3, S. 392–394
- [66] DORBRITZ, S. ; RUTH, W. ; KRAGL, U.: Investigation on aggregate formation of ionic liquids. In: *Advanced Synthesis and Catalysis* 347 (2005), Nr. 9, S. 1273–1279
- [67] <http://lepa.epfl.ch/cgi/DB/InterrDB.pl>
- [68] SABELA, A. ; MARECEK, V. ; SAMEC, Z. ; FUOCO, R.: Standard Gibbs energies of transfer of univalent ions from water to 1,2-dichloroethane. In: *Electrochimica Acta* 37 (1992), Nr. 2, S. 231–235

- [69] TOKUDA, H. ; HAYAMIZU, K. ; ISHII, K. ; SUSAN, M.A.B.H. ; WATANABE, M.: Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 13, S. 6103–6110
- [70] NODA, A. ; HAYAMIZU, M. ; WATANABE, M.: Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. In: *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 20, S. 4603–4610
- [71] TOKUDA, H. ; HAYAMIZU, K. ; ISHII, K. ; SUSAN, Md.A.B.H. ; M., Watanabe: Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 42, S. 16593–16600
- [72] LUDWIG, R. ; KRAGL, U.: Verstehen wir die Flüchtigkeit ionischer Flüssigkeiten? In: *Angewandte Chemie* 119 (2007), S. 6702–6704
- [73] KAMAVARAM, V. ; REDDY, R.G.: Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids. In: *International Journal of Thermal Sciences* 47 (2008), Nr. 6, S. 773–777
- [74] JEAPES, A.J. ; THIED, R.C. ; SEDDON, K.R. ; PITTNER, W.R. ; ROONEY, D.W. ; HATTER, J.E. ; WELTON, T.: *Process for recycling ionic liquids*. 2001. – World Patent WO 01/15175
- [75] LEVINE, I.N.: *Physical Chemistry*. Fourth. McGraw-Hill Book Co. Singapore, 1995
- [76] KÖDDERMANN, T. ; PASCHEK, D. ; LUDWIG, R.: Ionic liquids: dissecting the enthalpies of vaporization. In: *ChemPhysChem* 9 (2008), Nr. 4, S. 549–555
- [77] LUDWIG, R.: Thermodynamic properties of ionic liquids - a cluster approach. In: *Physical Chemistry, Chemical Physics* 10 (2008), Nr. 29, S. 4333–4339
- [78] RUTH, W.: *Ionentransferuntersuchungen an der Phasengrenze nichtmischbarer Elektrolytsysteme*, Universität Rostock, Diss., 1983

Anhang A

A.1 Massenspektrometrische Untersuchungen in der flüssigen Phase

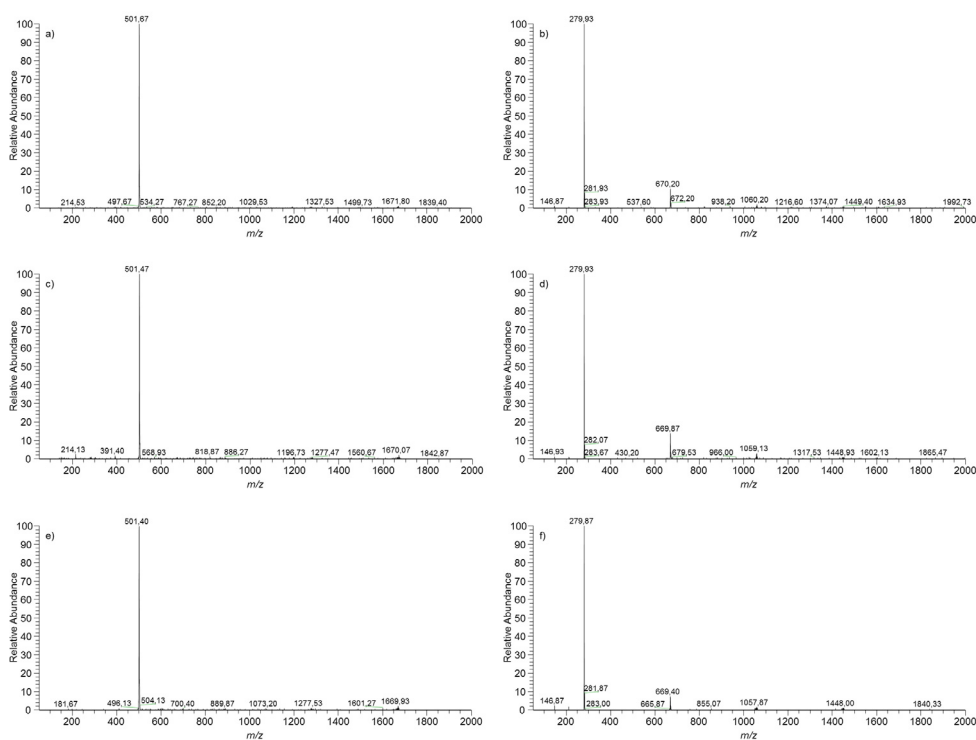


Abbildung A.1: Beispielspektren $[C_2MIM][NTf_2]$: 10^{-2} mol/L-Lösungen in a) Methanol, Positivmodus, b) Methanol, Negativmodus, c) 2-Propanol, Positivmodus, d) 2-Propanol, Negativmodus, e) Ethylacetat, Positivmodus, f) Ethylacetat, Negativmodus. $M[C_2MIM]=111,1$ g/mol, $M[NTf_2]=280,1$ g/mol.

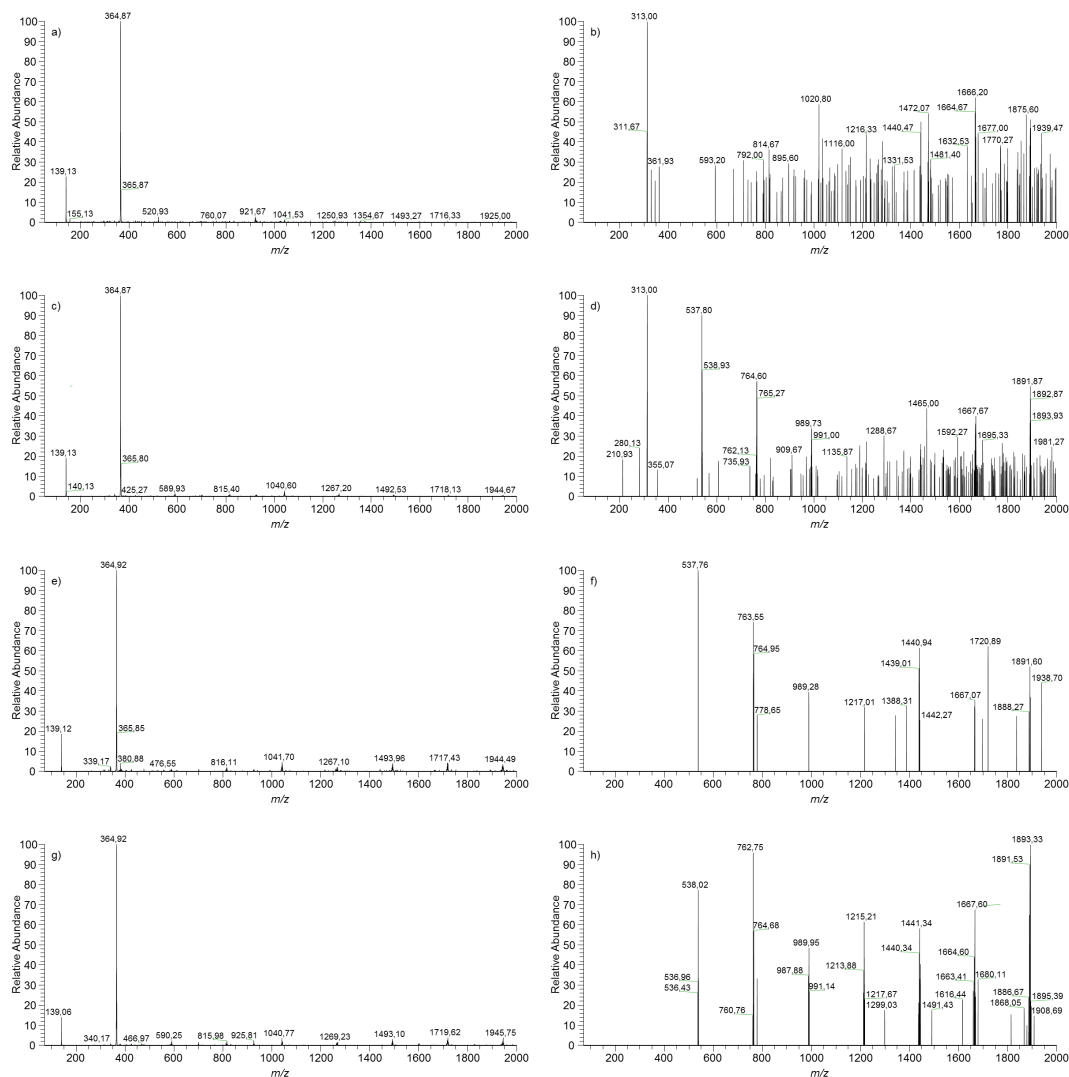


Abbildung A.2: Beispielspektren $[C_4MIM][BF_4]$: 10^{-1} mol/L-Lösungen in a) Wasser, Positivmodus, b) Wasser, Negativmodus, c) Methanol, Positivmodus, d) Methanol, Negativmodus, e) 2-Propanol, Positivmodus, f) 2-Propanol, Negativmodus, g) Ethylacetat, Positivmodus, h) Ethylacetat, Negativmodus. $M[C_4MIM]=139,2$ g/mol, $M[BF_4]=86,8$ g/mol.

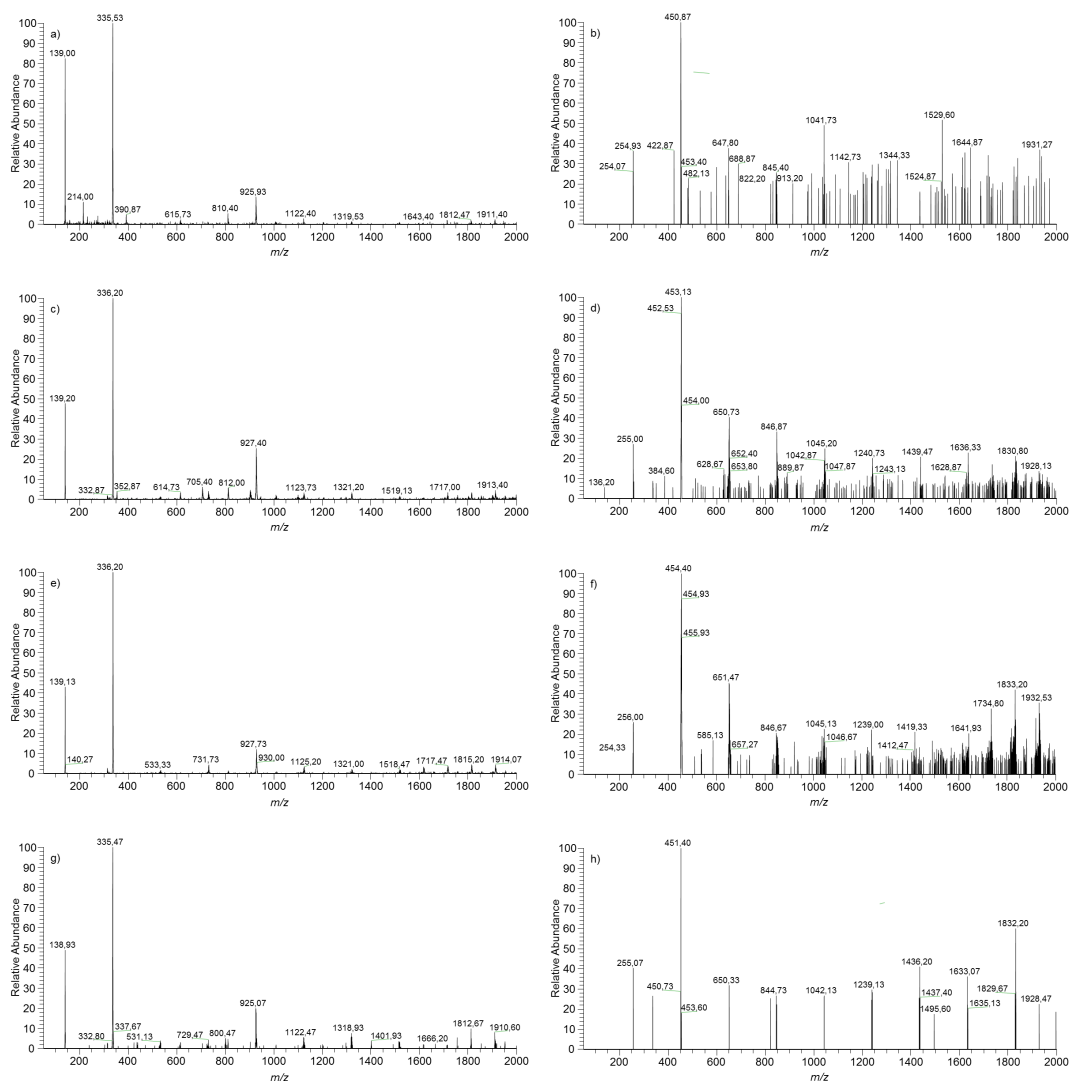


Abbildung A.3: Beispielspektren $[C_4MIM][SCN]$: 10^{-2} mol/L-Lösungen in a) Wasser, Positivmodus, b) Wasser, Negativmodus, c) Methanol, Positivmodus, d) Methanol, Negativmodus, e) 2-Propanol, Positivmodus, f) 2-Propanol, Negativmodus, g) Ethylacetat, Positivmodus, h) Ethylacetat, Negativmodus. $M[C_4MIM]=139,2$ g/mol, $M[SCN]=58,1$ g/mol.

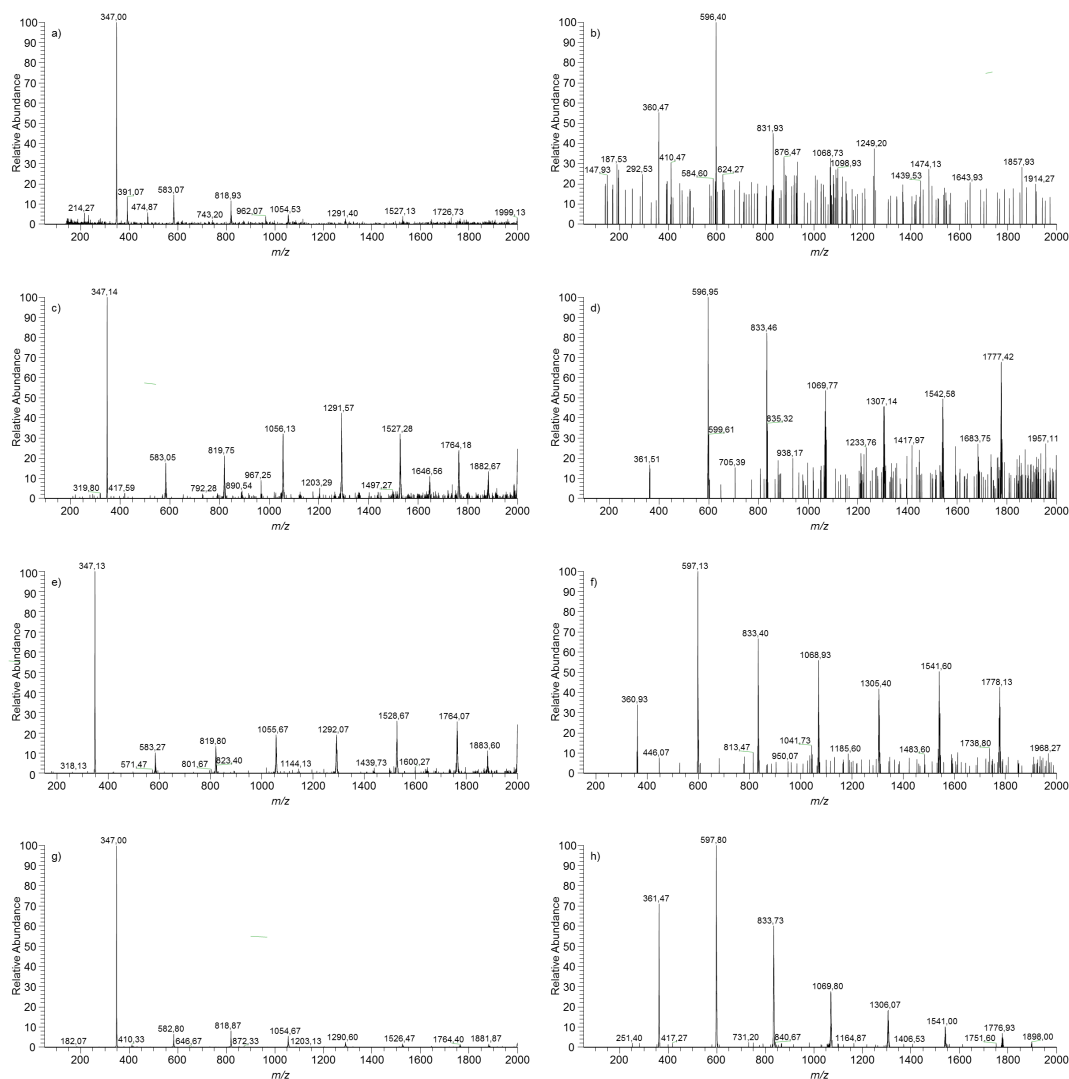


Abbildung A.4: Beispielspektren $[C_2MIM][EtSO_4]$: 10^{-2} mol/L-Lösungen in a) Wasser, Positivmodus, b) Wasser, Negativmodus, c) Methanol, Positivmodus, d) Methanol, Negativmodus, e) 2-Propanol, Positivmodus, f) 2-Propanol, Negativmodus, g) Chloroform, Positivmodus, h) Chloroform, Negativmodus. $M[C_2MIM]=111,1$ g/mol, $M[EtSO_4]=125,1$ g/mol.

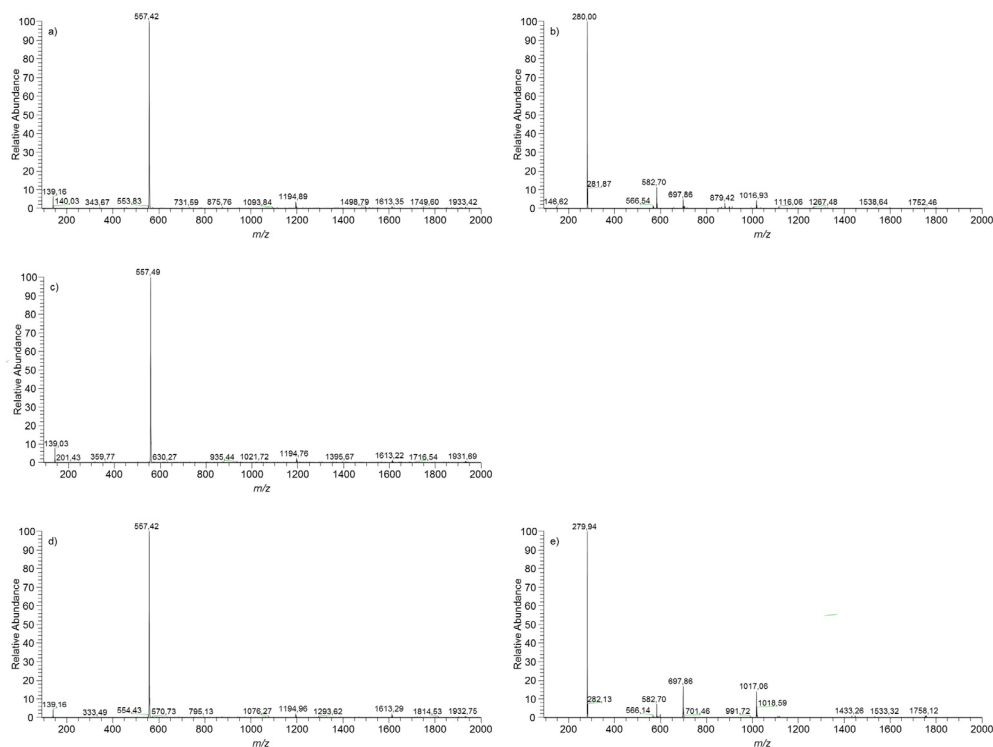


Abbildung A.5: Beispielspektren $[C_4MIM][NTf_2]$: 10^{-2} mol/L-Lösungen in a) Methanol, Positivmodus, b) Methanol, Negativmodus, c) 2-Propanol, Positivmodus, d) Ethylacetat, Positivmodus, e) Ethylacetat, Negativmodus. $M[C_4MIM]=139,2$ g/mol, $M[NTf_2]=280,1$ g/mol.

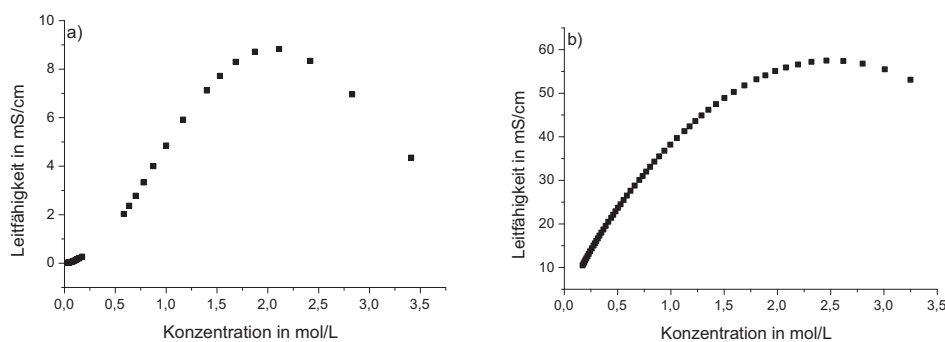


Abbildung A.6: a) Leitfähigkeitsentwicklung des $[C_4MIM][NTf_2]$ in Chloroform in Abhängigkeit von der Konzentration, $\vartheta = 30^\circ\text{C}$ b) Leitfähigkeitsentwicklung des $[C_4MIM][SCN]$ in Methanol in Abhängigkeit von der Konzentration, $\vartheta = 30^\circ\text{C}$.

A.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an der ITIES

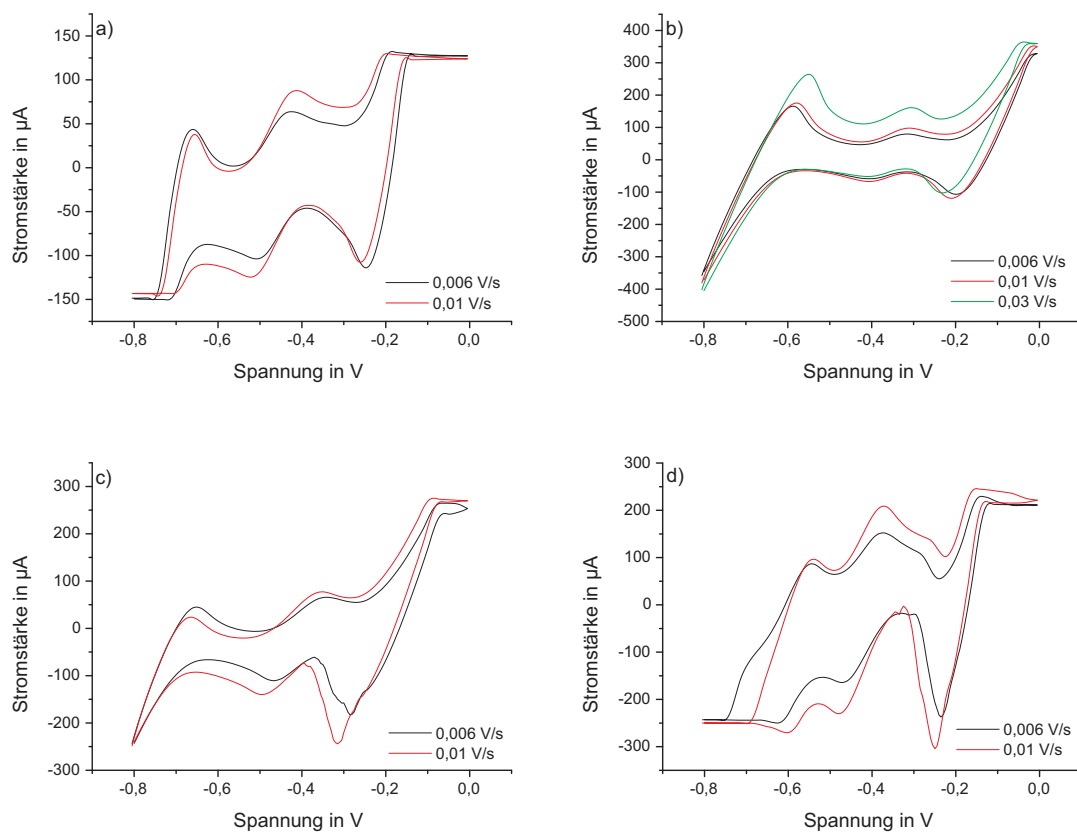


Abbildung A.7: Beispielcyclovoltammogramme für a) $c[C_2MIM][SCN]_{aqu.} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, b) $c[C_4MIM][SCN]_{aqu.} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, c) $c[C_4MIM][SCN]_{DCE} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, d) $c[C_4MIM][Cl]_{aqu.} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ mit Referenz $c[Me_4N][Cl]_{aqu.} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

$10^{-4} * c / \text{mol/L}$	$\nu / \text{V/s}$	$\Delta_o^w \phi_p^{Hin} / \text{V}$	$\Delta_o^w \phi_p^{Rück} / \text{V}$	$\Delta_o^w \phi_i^{1/2} / \text{V}$
1	0,006	-0,455	-0,485	-0,47
1	0,03	-0,435	-0,475	-0,455
1	0,05	-0,455	-0,485	-0,47
3	0,006	-0,425	-0,51	-0,4675
3	0,03	-0,415	-0,495	-0,455
3	0,05	-0,43	-0,5	-0,465
4	0,006	-0,441	-0,526	-0,4835
4	0,03	-0,466	-0,496	-0,481
4	0,05	-0,476	-0,486	-0,481
5	0,006	-0,36	-0,47	-0,415
5	0,03	-0,355	-0,455	-0,405
5	0,05	-0,365	-0,46	-0,4125
6	0,006	-0,426	-0,546	-0,486
6	0,03	-0,421	-0,556	-0,4885
6	0,05	-0,426	-0,556	-0,491
7	0,006	-0,435	-0,525	-0,48
7	0,03	-0,405	-0,55	-0,4775
7	0,05	-0,405	-0,555	-0,48

Tabelle A.1: Werte zur Berechnung von $\Delta_o^w \phi_i^{1/2}$ am Beispiel des $[C_2MIM][SCN]$ für verschiedene Konzentrationen der ionischen Flüssigkeit und Scangeschwindigkeiten nach folgender Gleichung:

$$\Delta_o^w \phi_i^{1/2} = \Delta_o^w \phi_p^{Hin} + \frac{(\Delta_o^w \phi_p^{Hin} - \Delta_o^w \phi_p^{Rück})}{2}.$$

A.3 Analyse der Gasphase ionischer Flüssigkeiten

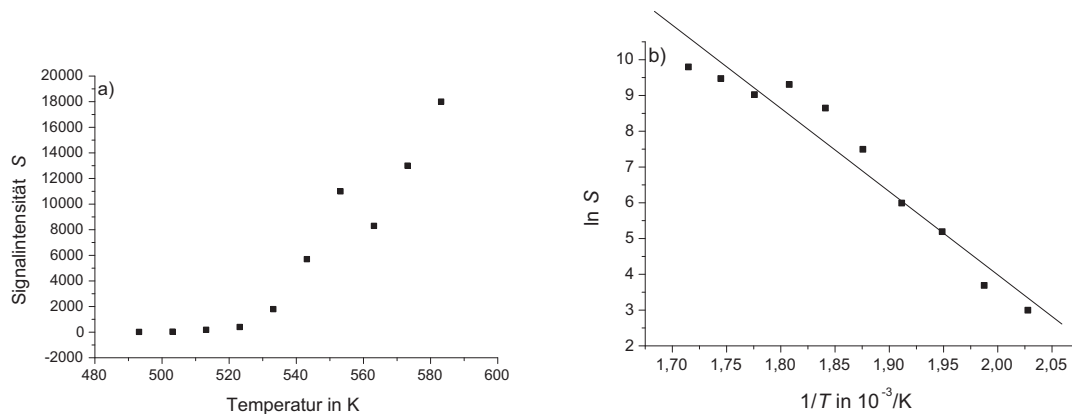


Abbildung A.8: Graphen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie am Beispiel des $[C_2MIM][Br]$ a) Abhängigkeit der Signalintensität für das Kationensignal von der eingestellten Temperatur, b) Linearisierung durch Logarithmierung zur Bestimmung von E_a .

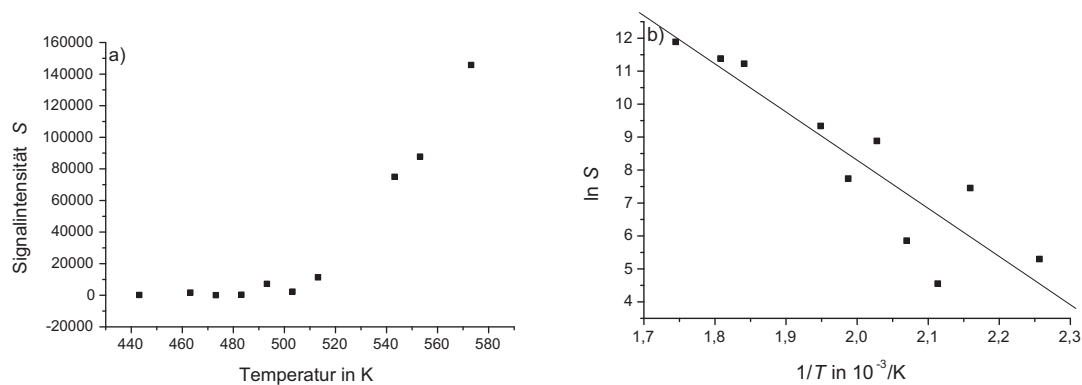


Abbildung A.9: Graphen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie am Beispiel des $[C_1MIM][SCN]$ a) Abhängigkeit der Signalintensität für das Kationensignal von der eingestellten Temperatur, b) Linearisierung durch Logarithmierung zur Bestimmung von E_a .

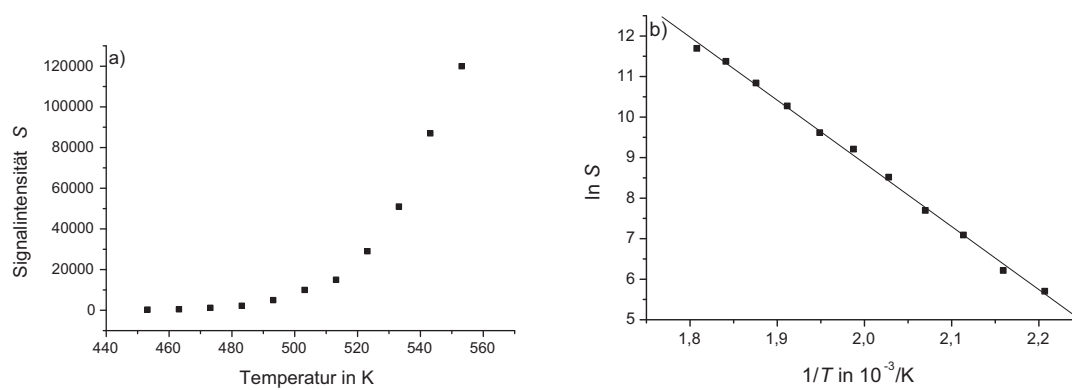


Abbildung A.10: Graphen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie am Beispiel des $[C_2MIM][SCN]$ a) Abhängigkeit der Signalintensität für das Kationensignal von der eingestellten Temperatur, b) Linearisierung durch Logarithmierung zur Bestimmung von E_a .

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Artikel

S. Dorbritz, W. Ruth, U. Kragl, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1273.

T. Köddermann, S. Klemmt, U. Kragl, D. Klasen, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem*, angenommen, DOI: 10.1002/cphc.201100838.

Vorträge

„Investigation on the stability and aggregate formation of an ionic liquid“ 226th ACS National Meeting, New York (N.Y., USA), 2003.

„Investigation on the stability and aggregate formation of an ionic liquid“ Workshop: „Applications of Ionic Liquids II“, Clausthal-Zellerfeld, 2003.

„Use of ionic liquids for protein purification and mass spectrometric investigation of ionic liquids in the gas phase “ gemeinsam mit Dr. S. Sahlin, SPP 1191 Ionic Liquids Winter-School, Leipzig, 2008.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe und keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe. Die den Werken wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Niedernhausen, 31.01.2012

Sandra Klemmt